

VŠB – Technická univerzita Ostrava
Fakulta elektrotechniky a informatiky

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2012

Pavel Tichý

VŠB – Technická univerzita Ostrava
Fakulta elektrotechniky a informatiky

**Možnosti získávání vodíku a jeho
energetické využití**
**The possibilities for hydrogen production and
its energy utilization**

2012

Pavel Tichý

Zadání bakalářské práce

Student:

Pavel Tichý

Studijní program:

B2649 Elektrotechnika

Studijní obor:

3907R001 Elektroenergetika

Téma:

Možnosti získávání vodíku a jeho energetické využití
The possibilities for hydrogen production and its energy utilization

Zásady pro vypracování:

1. Fyzikální a chemické vlastnosti vodíku
2. Zdroje vodíku, plyny bohaté na vodík
3. Metody výroby vodíku, jeho kvalita a možnosti čištění
4. Způsoby skladování vodíku a s tím související bezpečnost
5. Využití vodíku zejména ve stacionárních energetických aplikacích
6. Perspektiva vývoje vodíkového hospodářství v celosvětovém měřítku

Seznam doporučené odborné literatury:

1. Tuček, V., Dvořáková, L., Hanzal, J.: Vodík, Česká asociace technických plynů, Praha, 2004.
2. Rattay, M.: Využití plynů bohatých na vodík pro palivové články, Bakalářská práce, Ostrava, 2010.
3. Bičáková, O: Možnosti výroby vodíku biologickými procesy, časopis Paliva, 2010.
4. Doucek, A., Tenkrát, D., Dlouhý, P.: Vodíkové hospodářství a možnosti využití vodíku k regulaci obnovitelných zdrojů energie, časopis Paliva, 2010.
5. Prospects for hydrogen and fuel cells, OECD/IEA, 2005.
6. Výroba vodíku <<http://www.hybrid.cz>>
7. Vodíkové technologie <<http://www.hytep.cz/>>

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petr Moldřík, Ph.D.**

Datum zadání: 30.11.2011

Datum odevzdání: 04.05.2012

prof. Ing. Stanislav Rusek, CSc.
vedoucí katedry



prof. RNDr. Václav Snášel, CSc.
děkan fakulty

Prohlášení:

„Místopřísežně prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpal.“

V Ostravě dne:.....

Podpis:.....

Na tomto místě bych chtěl poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Petru Moldříkovi, Ph.D., který mi pomáhal s přípravou této závěrečné práce.

Abstrakt:

Tato bakalářská práce pojednává o možnostech vodíku a jeho následném využití jako nosiče energie. V úvodní části jsou popsány jeho fyzikální a chemické vlastnosti, díky nimž se dostává na první místo a to, co se týče jeho využití v oblasti energetických zdrojů. Další kapitola pojednává o jeho výskytu v některých plynech. Dále jsou vysvětleny metody jeho získávání ze zemního plynu, z metanu, uhlí, vody, dále jeho získávání za použití fotosyntézy a fotobiologie a v poslední řadě pomocí metody přeměny biologického odpadu na vodík za pomoci působení mikroorganismů.

Čistota vodíku je hlavním kritériem určujícím oblast jeho použití, způsobem jeho čištění a následném dočišťování k získání jeho potřebné kvality, se pojednává v další kapitole této práce.

Vodík je výbušný plyn, proto jsou definovány jeho způsoby skladování a bezpečnostní pokyny pro manipulaci s tímto plynem. A v případě úniku tohoto plynu metody jeho detekce.

Poslední část této práce pojednává o využití vodíku ve stacionárních aplikacích, jako jsou např. lokální nebo záložní zdroje el. energie. A možnosti vodíkového hospodářství a jeho vývoj do budoucna.

Klíčová slova:

Vodík, zemní plyn, reforming, kogenerace, uhlovodík, krakování, metan, pyrolýza, bioplyn, biofotolýza, fotosyntéza, fotobiologie, fermentace, hydrid.

Abstract:

This bachelor thesis deals with the possibilities of hydrogen and its subsequent use as an energy carrier. In the introductory section describes the physical and chemical properties, which make getting in first place and that, in terms of its use of energy resources. The next chapter deals with the occurrence of certain gases. Are explained his methods of obtaining natural gas, methane, coal, water, as well as its acquisition by using photosynthesis and photobiology and finally using the conversion of biowaste into hydrogen using microorganisms activity.

Purity hydrogen is the main criterion for determining its scope, by way of purification and subsequent after-treatment to obtain the necessary quality, are discussed in the next chapter of this work.

Hydrogen gas is explosive, so are defined methods of storage and the precautions for handling this gas. And in the case of gas leak detection methods of his.

The last part of this work deals with the use of hydrogen in stationary applications such as local or backup power source. energy. And the possibility of hydrogen economy and its future development.

Key words:

Hydrogen, natural gas reformer, cogeneration, hydrocarbon cracking, methane, pyrolysis, biogas, bio-photolysis, photosynthesis, photobiology, fermentation, hydride.

Seznam použitých symbolů a značek:

<i>symbol</i>	<i>název</i>
bar	vedlejší jednotka tlaku v soustavě SI
DMV	dolní mez výbušnosti
FV	fotovoltaické
HTS	high hemperature shift
IR	infrared radiation
K	(kelvin); termodynamická teplota
LEL	lower explosive limit
LFG	landfiell gas
LTS	low temperature shift
MCFC	molten carbonate fuel cell
mol	základní fyzikální jednotka látkového množství
Mpa	(megapascal); jednotka tlaku v soustavě SI
NPKP	nejvyšší přípustná koncentrace plynu
PAFC	phosphoric acid fuel cell
PEC	photo electrochemical cell
PEM	polymer electrolyte membrane
pH	(potential of hydrogen); jednotka kyselosti
ppm	(parts per milion); miliontina
PSA	pressure swing adsorption
SOFC	solid oxide fuel cell
STEL	short term exposure limit
UEL	upper explosive limit
V	(Volt); jednotka elektrického napětí
W	(Watt); jednotka elektrického výkonu

OBSAH

1. Úvod.....	3
2. Fyzikální a chemické vlastnosti vodíku	4
2.1. Sloučeniny vodíku.....	4
2.2. Izotopy vodíku	5
2.3. Vodík.....	5
2.4. Deuterium.....	6
2.5. Tritium.....	6
3. Zdroje vodíku, plyny bohaté na vodík	7
3.1. Uhlovodíkové plyny	7
3.1.1. Alkany	7
3.1.2. Alkeny	8
3.1.3. Alkyny	8
3.1.4. Bioplyn.....	8
3.1.5. Skládkový plyn	8
3.1.6. Plyn z čističky odpadních vod.....	9
3.1.7. Důlní plyn	9
3.1.8. Biomasa.....	9
4. Metody výroby vodíku, jeho kvalita a možnosti čištění	10
4.1. Výroba vodíku.....	10
4.1.1. Parní reformování.....	10
4.1.2. Parciální oxidace	11
4.1.3. Pyrolýza	11
4.1.4. Autotermního reformování	12
4.1.5. Zplynování uhlí.....	12
4.1.6. Zplynování a pyrolýza biomasy.....	13
4.1.7. Elektrolýza vody	13
4.1.8. Plasmové zpracování zemního plynu nebo ropy	14
4.1.9. Chemické sloučeniny	14
4.1.10. Výroba vodíku s využitím alternativních zdrojů energie	14
4.1.11. Termické ŠTĚPENÍ (S-I cyklus).....	15
4.1.12. Výroba vodíku s pomocí energie získané z oceánu.....	16
4.1.13. Fotosyntéza a fotobiologie	16
4.1.14. Anaerobní zpracování odpadních produktů působením mikroorganismů	17
4.1.15. Přímá biofotolýza.....	17

4.1.16.	Nepřímá biofotolýza	18
4.1.17.	Biologická reakce konverze vodního plynu.....	18
4.1.18.	Fotofermentační postup.....	19
4.1.19.	Tmavá fermentace	20
4.2.	Kvalita vodíku a jeho čištění.....	20
4.3.	Dočišťování vodíku.....	21
4.3.1.	Kryogenní procesy	21
4.3.2.	Difúzní procesy.....	21
4.3.3.	Absorpční procesy	21
4.3.4.	Adsorpční procesy	21
4.3.5.	Vazba vodíku na hydridy kovů	21
4.3.6.	Elektrochemické procesy.....	22
5.	Způsoby skladování vodíku a s tím související bezpečnost	23
5.1.	Skladování	23
5.2.	Nebezpečí exploze	23
5.3.	Metody detekce vodíku	24
6.	Využití vodíku zejména ve stacionárních energetických aplikacích	26
7.	Perspektiva vývoje vodíkového hospodářství v celosvětovém měřítku	29
8.	Laboratorní výroba vodíku elektrolýzou vody	30
8.1.	Úvod.....	30
8.2.	Popis laboratoře palivových článků VŠB - TU Ostrava	30
8.3.	Popis měření.....	31
8.4.	Určení účinnosti výroby vodíku elektrolyzérem Hogen GC600.....	37
8.5.	Zhodnocení laboratorní výroby vodíku elektrolyzou.....	38
9.	Závěr	39
	Použitá literatura:.....	40

1. ÚVOD

Během 16. a 17. století byl vodík více poznáván a experimenty byly prováděny v době, kdy z alchymie vznikala chemie a stávala se moderní vědou. V roce 1766 H. Cavendish dokázal, že voda je sloučeninou kyslíku a vodíku, poté v roce 1781 zjistil, že při explozi vodíku v kyslíku vzniká voda, která už po tomto objevu nebyla takovým prvkem, jak se dříve předpokládalo. V roce 1810-1815 H. Davy po mnoha experimentech objevil, že vodík je základním prvkem v kyselinách. Poprvé se vodík podařilo zkapalnit v roce 1895 a v roce 1909 zavedl S.P.L. Sorensen stupnici pH pro vyjádření koncentrace vodíkového iontu. V roce 1924 byl objeven *ortho*- a *para*- vodík, následně v třicátých letech byl objeven těžký vodík deuterium a tritium. V roce 1939 byla u tritia prokázána L. W. Averezem a R. Cornogem radioaktivita. Zavedením nové metody nazvané spektroskopie bylo umožněno v roce 1946 dokázat proton ve sloučeninách.

Vodík je prvním členem periodické soustavy a nejlehčím plynem (14,4x lehčí než vzduch), který se obtížně zkapalňuje. Právě jeho nízká hustota se využívala v počátcích letectví k plnění vzducholodí. Tato první éra využití vodíku skončila při katastrofě v roce 1937 shořením vzducholodi Hindenburg, která byla tímto plynem lehčím než vzduch naplněna.

Zdokonalování technologií a objevování nových materiálů odstartovalo další éru využití tohoto plynu, tentokrát je, ale jeho využití zaměřeno na oblast energetiky a automobilového průmyslu.

Vodík sám o sobě není zdrojem energie, ale lze ho velice efektivně využít jako nosiče energie. Výroba vodíku ve spojení s obnovitelnými zdroji jako je biomasa, sluneční či větrná energie nebo energie oceánu, vytváří z takto vyrobeného vodíku ekologické palivo. A jediný odpad při využití takového paliva je voda.

2. FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI VODÍKU

Vodík patří mezi nejrozšířenější prvek ve vesmíru a za kyslíkem a křemíkem je, jako třetí nejrozšířenější prvek na Zemi. Vodík vázaný ve sloučeninách tvoří asi 15,4% atomů zemské kůry a oceánu. Vodík vyjádřený v hmotnostních procentech je na devátém místě.

Vodík se ve vodě málo rozpouští, mnohem větší rozpustnost vykazuje v některých kovech (palladium, titan). Slučuje-li se vodík s kovy s velmi nízkou elektronegativitou, může přijmout elektron a vznikají hydridové anionty H^- s konfigurací vzácného plynu helia. Odtržením jediného valenčního elektronu vzniká proton H^+ , který není stálý a snadno se váže na jiné částice (např. H_2O , NH_3). S atomy dusíku, kyslíku a fluoru může vodík tvořit vodíkové vazby, které významně ovlivňují vlastnosti příslušných sloučenin.

Vzhledem k jednoduché elektronové konfiguraci $1s^1$ je základním typem vazby u vodíku jednoduchá kovalentní vazba σ , která může být nepolární i polární, může se vyskytovat ve více než 40 formách. Rozmanitost těchto forem určují za prvé existence atomu, molekul a ionizovaných částic v plynné fázi tj. H , H_2 , H^+ , H^- , H_2^+ a H_3^+ , za druhé z existence tří izotopů a odpovídající D , D_2 , HD , DT ... a naposledy existence jaderných spinových izomerů homonukleárních dvouatomových molekul, tj. *ortho*-divodíku a *para*-divodíku, *ortho*-dideuteria a *para*-dideuteria a *ortho*-ditritia a *para*-ditritia. Názvu divodík se užívá k jednoznačnému označení molekuly H_2 .

2.1. SLOUČENINY VODÍKU.

Vodík je značně reaktivní, především s kyslíkem a halogeny se slučuje velmi bouřlivě, i když pro spuštění této reakce je nutná inicializace (např. jiskra, která zapálí kyslíko-vodíkový plamen). Vodík vytváří sloučeniny se všemi prvky periodické tabulky s výjimkou vzácných plynů, zejména pak s uhlíkem, kyslíkem, sírou a dusíkem, které tvoří základní stavební jednotky života na Zemi.

Vodík tvoří s jinými prvky obrovské množství anorganických a především organických sloučenin. Nejjednodušší jsou binární (dvouprvkové) sloučeniny, které obecně nazýváme hydridy. V nich může mít vodík oxidační čísla I, -I. Vlastnosti hydridů významně závisí na jejich struktuře, podle které je dělíme do několika skupin. S významnými hydridy (např. H_2O , HC_1 , NH_3 a jinými). Vodík je schopen tvořit zvláštní typ chemické vazby, nazývanou vodíková vazba nebo také vodíkový můstek, kdy vázaný atom vodíku vykazuje afinitu i k dalším atomům, s nimiž není poután klasickou chemickou vazbou. Mimořádně silná je vodíková vazba s atomy kyslíku, což vysvětluje anomální fyzikální vlastnosti vody (vysoký bod varu a tání atd.).

2.2. IZOTOPY VODÍKU

Vodík je v přírodě převážně složen z atomů tvořených protonovými jádry. Vodík na Zemi obsahuje okolo 0,0156% atomů deuteria, které má v jádru jeden neutron a jeden proton, které jsou příčinou jeho proměnné relativní atomové hmotnosti. Připojení druhého neutronu vznikne tritium, jehož jádro je velice nestabilní, což způsobuje, že tritium je radioaktivní a emituje částice β^- s nízkou energií a poločasem rozpadu 12,35 roků.

Tab. 1 Atomové vlastnosti vodíku, deuteria a tritia [1]

Vlastnosti	H	D	T
relativní atomová hmotnost	1,007825	2,014102	3,016049
jaderné spinové číslo kvantové číslo	0,5	1	0,5
magnetický moment jádra (jaderné magnetony) ^{a)}	2,79270	0,85738	2,9788
NMR – frekvence (při 2,35 tesla)/MHz	100,56	15,360	104,68
NMR – relativní citlivost (konstantní pole)	1,000	0,00964	1,21
jaderný kvadrupólový moment/(10^{-28} m^2)	0	$2,766 \cdot 10^{-3}$	0
radioaktivní stabilita	stabilní	stabilní	$\beta^- t_{1/2} = 12,35 \text{ let}^b)$

^{a)} Jaderný magneton $\mu_N = eh/2mp = 5,0508 \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$

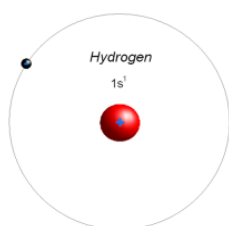
^{b)} $E_{\max} = 18,6 \text{ keV}$; $E_{\text{stř}} = 5,7 \text{ keV}$

Tab. 2 Fyzikální vlastnosti vodíku, deuteria a tritia [1]

Vlastnosti ^{a)}	H ₂	D ₂	T ₂
teplota tání [K]	13,957	18,73	20,62
teplota varu [K]	20,39	23,67	25,04
teplota tání [kJ mol ⁻¹]	0,117	0,197	0,250
výparné teplo [kJ mol ⁻¹]	0,904	1,226	1,393
kritická teplota [K]	33,19	38,35	40,6 (vypočteno)
kritický tlak [MPa]	1,315	1,665	1,834 (vypočteno)
disociační teplo [kJ mol ⁻¹]	435,88	443,35	446,9
energie nulového bodu [kJ mol ⁻¹]	25,9	18,5	15,1
mezijaderná vzdálenost [pm]	74,14	74,14	(74,14)

^{a)} Hodnoty odpovídají H₂ s normálním izotopovým složením (tj. 0,0156% atomů deuteria, převážně jako HD). Všechny hodnoty odpovídají rovnovážné směsi *ortho*- a *para*- modifikace při normální teplotě.

2.3. VODÍK

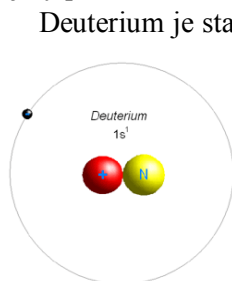


Obr. 1 Atom vodíku

Klasický atom vodíku (někdy nazývaný protium lehký vodík), tvořený jedním protonem a jedním elektronem. Tento izotop je nejjednodušší atom ve vesmíru a tvoří jeho převažující část. Vodík je bezbarvý, lehký plyn, bez chuti a zápachu. V periodické soustavě zaujímá zvláštní postavení. Pro svou elektronovou konfiguraci je příbuzný alkalickým kovům, které mají ve valenční sféře jeden elektron, ale i halogenům, kterým chybí jeden elektron do konfigurace vzácných plynů. Obvykle je zařazován do I. skupiny nad alkalické kovy, je však typickým nekovem.

2.4. DEUTERIUM

Atom s jádrem H^2 , který obsahuje v jádře jeden proton a jeden neutron a od běžného vodíku se liší především atomovou hmotností, někdy mu bývá přiřazována i chemická značka D, přestože se nejedná o jiný prvek.

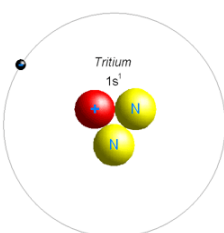


Obr. 2 Atom deuteria

Deuterium je stabilní izotop, který nepodléhá radioaktivní přeměně. V přírodě se běžně vyskytuje namísto lehkého vodíku. V průměru připadá na jeden atom deuteria 7 000 atomů normálního vodíku. Ve spojení s kyslíkem tvoří deuterium tzv. těžkou vodu, D_2O . Tato sloučenina má významné využití v jaderném průmyslu. Je velmi účinným moderátorem, tedy látkou zpomalující rychlost neutronů. Této vlastnosti se již od druhé světové války využívá v určitém typu jaderných reaktorů k přípravě plutonia z uranu.

Dnes je deuterium využíváno také jako účinný stopovač biochemických reakcí. Pokud je na počátku výzkumu distribuce určité sloučeniny v organismu použita látka, která má atomy vodíku nahrazeny deuteriem, lze vysledovat její cestu biochemickou přeměnou analýzou všech možných vzniklých produktů.

2.5. TRITIUM



Obr. 3 Atom tritia

Jako tritium se označuje vodík H^3 , který má jádro složeno z jednoho protonu a 2 neutronů a bývá někdy označován chemickou značkou T. Na rozdíl od deuteria je jádro tritia nestabilní a rozpadá se s poločasem rozpadu 12,35 roku za vyzáření pouze málo energetického beta záření. V přírodních podmínkách vzniká tritium především v horních vrstvách atmosféry při kolizi kosmického záření s jádrem atomu deuteria. Uměle je tritium získáváno v těžkovodních jaderných reaktorech při výrobě plutonia z přírodního uranu. Tritium slouží přitom jako jedna ze složek náplně termonukleární bomby, doposud nejničivějšího destruktivního prostředku, jaký druh Homo sapiens vyrobil.

Tritium je také jedním ze základních meziproductů jaderné fúze, která je pokládána za energetický zdroj všech hvězd v pozorovatelné části vesmíru. Tritium se též v některých případech používá pro výrobu svítících ručiček a indexů hodinek, které pak září celou noc bez ohledu na to, zda byly před tím vystaveny světlu. Zde se tritium využívá jako zářič, který pak budí některou luminiscenční látku ke světélkování. S ohledem na poločas rozpadu tritia je životnost takové světélkující barvy řádově několik desítek let. Zdravotní rizika jsou na rozdíl od luminiscenčních barev, u kterých se používalo radium, nulové. Tritium je však používáno jen několika výrobci, protože výroba je dost nákladná. Tritium musí být vázáno jako plyn do mikrogranulí nebo je obsaženo ve skleněných mikrotrubičkách. Obojí je technologicky náročné.

3. ZDROJE VODÍKU, PLYNY BOHATÉ NA VODÍK [15]

Vodík v čisté formě se na zemi nevyskytuje, proto ho získáváme ze sloučenin. V současné době je nejvýhodnější získávat vodík ze zemního plynu pomocí parního reformování.

Roční produkce vodíku se nyní pohybuje asi okolo 55 miliónů tun, 48 % se vyrobí ze zemního plynu, 30 % z ropy, 18 % z uhlí, 4 % elektrolýzou, přičemž spotřeba vodíku ročně vzroste asi o 6 %.

3.1. UHLOVODÍKOVÉ PLYNY

Nejčastější výskyt vodíku je v uhlovodíkových plynech. Uhlovodík je označení pro organickou sloučeninu, jejíž molekula se skládá pouze z atomů uhlíku (C) a vodíku (H). Tyto látky mají hlavní uhlíkový řetězec (tzv. uhlíková kostra), na kterou jsou připojeny atomy vodíku. Termín uhlovodík se často užívá jako zkrácený název pro alifatické uhlovodíky (nearomatické uhlovodíky).

Tab. 3 Dělení uhlovodíku

Podle typu řetězce		Podle typu vazeb	Vazby
Alifatické uhlovodíky	Acyklické uhlovodíky	Alkany	jednoduché
		Alkeny	jedna dvojná vazba
		Alkyny	jedna trojná vazba
		Alkadieny	dvě dvojně
	Cyklické uhlovodíky	Cykloalkany	jednoduché
		Cykloalkeny	jedna dvojná vazba
		Cykloalkyny	jedna trojná vazba
Aromatické uhlovodíky (areny)		delokalizovaný systém konjugovaných dvojných vazeb	

3.1.1. ALKANY

Alkany (parafíny) jsou nasycené uhlovodíky s jednoduchou vazbou v uhlíkovém řetězci. Všechny alkany reagují s kyslíkem, přičemž ve směsi se vzduchem snadno explodují. Jejich obecný vzorec je C_nH_{2n+2} .

Metan (CH_4) – je nejjednodušším uhlovodíkem, který se skládá z jednoho atomu uhlíku a ze čtyř atomů vodíku. Za normálních podmínek je metan bezbarvý, netoxický a bez zápachu. Lehčí než vzduch. Silně absorbuje infračervené paprsky, a patří tak mezi významné skleníkové plyny zvyšující teplotu atmosféry, asi 20x více než oxid uhličitý.

Výskyt metanu:

- v atmosféře jako bioplyn při rozpadu látek biogenního původu;
- hlavní složka zemního plynu;
- součástí důlního plynu;
- rozpuštěný v ropě.

Etan (C_2H_6) - druhý nejjednodušší nasycený uhlovodík. Bezbarvý hořlavý plyn bez zápachu jen nepatrně těžší než vzduch.

Výskyt etanu:

- rozpuštěný v ropě;
- tvoří 1-6 % zemního plynu.

Propan (C_3H_8) - za normálních podmínek je to bezbarvý hořlavý plyn bez zápachu výrazně těžší než vzduch, je snadno zkapalnitelný a dá se udržet v kapalném stavu při nepříliš vysokém tlaku.

Výskyt propanu:

- rozpuštěný v ropě;
- malé množství v zemním plynu.

Butan (C_4H_{10}) - velmi hořlavý, bezbarvý, snadno stlačitelný plyn bez zápachu.

3.1.2. ALKENY

Alkeny (olefiny) jsou nenasycené uhlovodíky, které mají jednu dvojnou vazbu v uhlíkovém řetězci. V přírodě se vyskytují spíše vzácně, proto je důležitá jejich výroba. Obecný vzorec je C_nH_{2n} .

Eten (etylen) C_2H_4 - patří mezi nejjednodušší alkeny. Je to bezbarvý hořlavý plyn nasládlé vůně. Se vzduchem tvoří výbušnou směs.

Výskyt etenu:

- zemní plyn
- koksárenský plyn

Propen (propylen) C_3H_6 - za normálních podmínek (pokojová teplota, atmosférický tlak) bezbarvý plyn bez zápachu (někdy může zapáchat po česneku). Je vysoce hořlavý.

Buten (butylen) C_4H_8 - za normálních podmínek bezbarvé plyny, snadno zkapařitelné.

3.1.3. ALKYNY

Alkyny (Alkiny) také se nazývají acetyleny podle nejjednoduššího zástupce acetyleny (etynu). Obecný vzorec pro alkyny je C_nH_{2n-2} .

Etyn C_2H_2 (acetylen) je nejjednodušší uhlovodík s trojnou vazbou mezi uhlíky. Za normálního tlaku a teploty se jedná o bezbarvý plyn.

Uhlovodíky jsou velká skupina látek, ze kterých jsem vybral jen ty nejvýznamnější. K základním zdrojům uhlovodíkových plynů patří přírodní ropné plyny a některé průmyslové způsoby zpracování kapalných nebo tuhých fosilních paliv, jmenovitě krakování a pyrolyza ropných surovin, jakož i krakování a nízkoteplotná karbonizace uhlí. Jsou známy i jiné postupy (destilace rašeliny, syntéza kaučuku z alkoholu a jiné).

Přírodní uhlovodíkové plyny, získané na naftových polích nebo přímo z ložisek plynů, mohou být rozděleny podle svého složení na plyny suché (hubené), jejichž hlavní součástí je metan a které neobsahují páry kapalných uhlovodíků, a na plyny mokré (mastné), skládající se přibližně z poloviny z metanu a obsahující vodíky kondenzovatelné.

3.1.4. BIOPLYN

Bioplyn je směs plynů. Jeho hlavní složkou je metan CH_4 (asi 70 %) a oxid uhličitý CO_2 (asi 45 %). Vzniká mikrobiálním rozkladem organické hmoty za nepřístupu vzduchu. Čím vyšší je podíl oxidu uhličitého, tím je bioplyn méně kvalitní, protože je nespálitelný. Vzájemný podíl obou složek je ovlivňován složením původního substrátu, teplotou, objemovým zatížením.

3.1.5. SKLÁDKOVÝ PLYN

Pojmem skládkový plyn (značen také LFG) je označován plyn vznikající samovolně ve skládkách anaerobním rozkladem. Množství a složení skládkového plynu závisí na množství skládkovaného odpadu, složení ukládaného odpadu (druh ukládaného odpadu, poměr zastoupení jednotlivých složek odpadu). Podle množství a složení plynu produkovaného skládkou je aplikována metoda přeměny

skládkového plynu. V případech, kdy je produkce tak nízká, nebo kvalita plynu tak špatná, že ho nelze využít, je plyn, jakožto odpad, pouze zneškodňován. Jako nejefektivnější způsob se v současné době jeví využití biofiltrů. Tento způsob spočívá ve filtrování skládkového plynu přes vrstvu kompostu, ve které se za působení metanotrofů a metylotrofů účinně odbourává metan.

Kvalitní plyn je přímo spalován a používán k výrobě tepla, případně elektrické energie. Často musí být plyn ještě před aplikací upravován (čištěn), což se samozřejmě negativně promítá do ekonomického hodnocení jeho využití.

3.1.6. PLYN Z ČISTIČKY ODPADNÍCH VOD

Organické kaly se ve větších čistírnách zpracovávají metanizací. Je to relativně nejdokonalejší způsob jejich stabilizace, přičemž se uvolňuje velké množství metanu a oxidu uhličitého. Pod pojmem kal rozumíme suspenzi pevných látek nazývaných sušina kalu. Pod pojmem surový kal rozumíme kal z čistíren odpadních vod, určený k metanizaci. Složení a obsah sušiny surového kalu závisí na původu kalu (druh kanalizace, složení odpadních vod, mechanický stupeň čištění).

V současné době se provozují dva způsoby metanizace kalu:

- normální (standardní, nízká zatížená)
- vysokozatížená (rychlovyhánění)

U nás se ve většině případů provozuje metanizace při teplotách 30 – 35 °C. Vzhledem k intenzitě anaerobních procesů, hlavně při vysokozatěžované metanizaci, se pracuje ve dvou stupních, přičemž první stupeň je vyhřívaný a míchaný a slouží jako anaerobní reaktor, ve kterém probíhá vlastní proces metanizace. Druhý stupeň slouží jako uskladňovací nádrž, ve které dozrívají metanizační pochody a dochází k oddělení kalu od kalových vod.

Bioplyn je produktem procesu metanizace, anaerobní stabilizace kalů a anaerobního čištění odpadních vod. Vzhledem k vysokému obsahu metanu je cennou energetickou surovinou.

3.1.7. DĚLNÍ PLYN

Z pohledu složení ho lze srovnávat s bioplymem. Uhelná ložiska jsou doprovázena i ložisky dělního plynu, který je převážně složen z metanu (30 - 60%) a oxidu uhličitého (asi 7%). Plyn vzniká z původně biologické hmoty během geologických procesů při jejím zuhelnňování. Otevřením uhelných ložisek v důsledku jejich těžby dochází k uvolnění dělního plynu, který prostupuje jak do vytěžených podzemních prostorů, tak i nad zemský povrch. S ohledem na minimální náklady spojené se získáváním dělního plynu se jedná o velmi zajímavý zdroj energie

3.1.8. BIOMASA

Je hmota organického původu. V souvislosti s energetikou jde nejčastěji o dřevo a dřevní odpad, slámu a jiné zemědělské zbytky včetně exkrementů užitkových zvířat. Rozlišujeme biomasu "suchou" (např. dřevo) a "mokrou" (např. tzv. kejda - tekuté a pevné výkaly hospodářských zvířat promísené s vodou). Základní technologie zpracování se dělí na suché procesy (termochemická přeměna) jako je spalování, zplyňování a pyrolýza a procesy mokré (biochemická přeměna), které zahrnují anaerobní vyhánění (metanové kvašení), lihové kvašení a výrobu biovodíku.

4. METODY VÝROBY VODÍKU, JEHO KVALITA A MOŽNOSTI ČIŠTĚNÍ

4.1. VÝROBA VODÍKU

Vodík lze vyrobit mnoha způsoby a z velkého množství vstupních zdrojů. V celosvětové produkci to byla v minulosti nejčastěji fosilní paliva (parciální oxidace ropných frakcí, zplyňování uhlí a parní reformování zemního plynu).

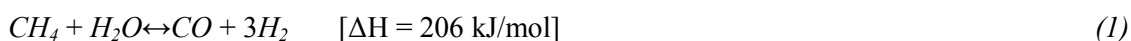
V současné době se 90 % vodíku vyrábí tzv. parním reformováním. Hlavním důvodem je vysoká efektivita procesu a nízké provozní i výrobní náklady. Nejčastější surovinou pro parní přeměnu je zemní plyn. Další často využívaný způsob výroby vodíku je zplyňování uhlí (koks) nebo parciální oxidace ropných frakcí. Výhodné je získávat vodík jako vedlejší produkt při reformování benzinů a dehydrogenaci organických látek (metan, etan, propan, parafíny, aromatické uhlovodíky, cykloalkany, atd.).

Další možnost výroby vodíku je výroba z biomasy nebo přímo z vody za pomoci elektrolýzy. Ekonomika výroby vodíku však není stejná. Na 1 kWh energie ve vyrobeném plynném vodíku se při elektrolýze vody spotřebuje 1,53 kWh elektrické energie, kdežto při parním reformování zemního plynu jen 1,43 kWh chemické energie zemního plynu. Cena elektrolytického vodíku je proto také čtyřikrát vyšší než cena vodíku vyrobeného chemicky.

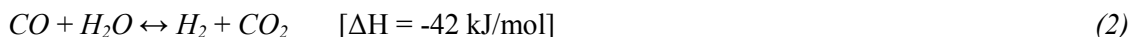
4.1.1. PARNÍ REFORMOVÁNÍ

Z hlediska složení uhlovodíkových surovin je pro výrobu vodíku nejvhodnější zemní plyn, neboť hlavní složka – metan – obsahuje ze všech uhlovodíků nejvíce vodíku. Nejenže poskytuje z jednoho objemu metanu tři objemy vodíku, ale přitom 1/3 vyrobeného vodíku pochází z vody, tj. obnovitelného zdroje. Průmyslové jednotky na výrobu vodíku jsou v naprosté většině založeny na procesu parního reformování. Při parním reformování zemního plynu probíhají dvě konkurenční reakce.

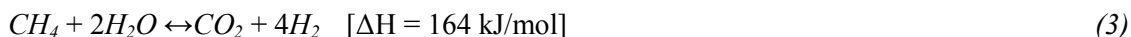
Při vysoké teplotě (> 800 °C) převažuje endotermní reakce:



Při nižší teplotě (>550 °C) reaguje vzniklý oxid uhelnatý s vodní parou exotermně podle rovnice:



Je-li při parním reformování zemního plynu v reakční směsi přebytek vodní páry, probíhá při nižší teplotě v malé míře i reakce,



která zvyšuje výtěžek vodíku a snižuje obsah CO v synplynu. Zvyšování molárního poměru $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ nad hodnotu 5 však již složení produktu prakticky neovlivňuje.

Výroba vodíku parním reformováním metanu ve starších jednotkách zahrnuje tyto technologické stupně [4] :

- *Odsíření zemního plynu* adsorpcí na ZnO (pod 0,1 mg/kg H_2S).
- *Reformování metanu* vodní parou v trubkovém reaktoru na niklovém katalyzátoru při teplotě

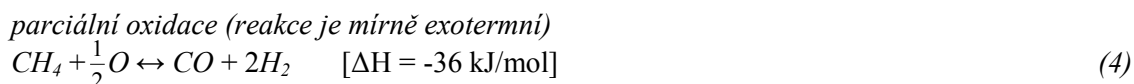
800 – 870 °C a tlaku 2,2–2,9 MPa (molární poměr pára/uhlík v nástriku bývá v rozmezí 3–5). Plyn opouštějící trubky reaktoru obsahuje okolo (% obj.) 76,7 % H₂, 12 % CO, 10 % CO₂ a 1,3 % CH₄ (v suchém stavu).

- *Konverze CO*. V tomto stupni reaguje CO obsažený v plynu s vodní párou podle rovnice (2). Reakce je označovaná jako „*Water-gas shift reaction*“. Proces konverze se obvykle realizuje ve dvou stupních: *vysokoteplotní konverze CO* (HTS) probíhá na katalyzátoru Fe₃O₄/Cr₂O₃ při teplotě okolo 370 °C, *nízkoteplotní konverze CO* (LTS) dokončuje reakci (2) na katalyzátoru CuO/ZnO/Al₂O₃ při teplotě 200–215 °C. Odcházející plyn po LTS obsahuje okolo (% obj.) 77 % H₂, 18 % CO₂, 0,3 % CO a 4,7 % CH₄.
- *Vypírání CO₂*. Z plynu se vypírá CO₂ horkým roztokem potaše nebo jinými známými činidly (MEA, DMEA aj.). Po vyprání má produkt obvykle složení (% obj.): 98,2 % H₂, 0,3 % CO, 0,01 % CO₂ a 1,5 % CH₄.
- *Metanizaci*. V posledním stupni čištění produktu se z plynu odstraní zbytky oxidů uhlíku tak, že se hydrogenací na niklovém katalyzátoru převedou na metan. Po tomto stupni obsahuje produkt obvykle (% obj.) 98,2 % H₂ a 1,8 % CH₄.

Technologické schéma moderních jednotek na výrobu vysoce čistého vodíku (> 99%) se od uvedeného sledu technologických stupňů liší hlavně v sekci čištění surového produktu. Místo vypírání CO₂ a hydrogenace oxidů uhlíku na metan se zařazuje adsorpční čistící proces označovaný akronymem PSA (z anglického Pressure – Swing Adsorption).

4.1.2. PARCIÁLNÍ OXIDACE

Parciální (částečná) oxidace zemního plynu má proti parnímu reformování výhodu v menší energetické náročnosti



a v tom, že poměr H₂/CO = 2 je ideální pro syntézu metanolu a Fischer-Tropschovu syntézu, jejíž podstatou je chemická přeměna zatím nezužitkovaných zásob zemního plynu na kapalné produkty a jejich doprava na světové trhy prostřednictvím existující konvenční infrastruktury pro transport ropy, jejíž kapacity by se při poklesu její těžby měly postupně uvolňovat.

K výrobě čistého vodíku se parciální oxidace používá spíše ojediněle, a to zejména v těch případech, kdy vstupní surovina obsahuje tolik nečistot (alkenů, sulfanu), že by to ohrozilo funkci katalyzátoru používaného při parním reformování. Jak již bylo řečeno výše, z ekonomického hlediska je nevýhodné, že v procesu je oxidovadlem čistý kyslík.

4.1.3. PYROLÝZA

Pyrolýza metanu na uhlík a vodík je v principu pro výrobu čistého vodíku neobyčejně výhodná. Reakce probíhá v nepřítomnosti kyslíku, takže nevznikají žádné oxidy uhlíku a odpadá tak nákladné čištění produktu (konverze CO, vypírání CO₂, metanizace).



Jediným vedlejším produktem pyrolýzy jsou cenné saze. I když analogická pyrolýza metanu za velmi vysokých teplot na acetylen se už dlouho provozuje, jako průmyslový proces (Hüls, DuPont), pyrolýza metanu na uhlík a vodík se teprve v poslední době začíná laboratorně studovat.

Rozporné výsledky přinesly zatím pokusy o plazmovou pyrolýzu a plazmové katalytické reformování metanu. Zkušebním zařízením byl malý plazmatron s vnějším průměrem 5 cm a výkonem kolem 10 kW, ve kterém se vysokoteplotní ($>2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) dusíkové plazma s vysokým stupněm ionizace generovalo stabilním elektrickým obloukem (75 A; 120–160 V).

Mnohem lepší výsledky byly získány při katalytickém reformování metanu v témže plazmatronu na katalyzátoru $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ za přítomnosti vzduchu a vodní páry. Výťažky vodíku byly 90–100 % při specifické spotřebě elektrické energie 45–55 MJ/kg H_2 (bez regenerace tepla). I v tomto případě lze podle vědců očekávat, že zlepšení konstrukce plazmatronu a optimalizace procesu příznivě ovlivní energetickou bilanci procesu.

Nadějně výsledky byly také získány při pokusech o katalytické krakování metanu. Čistý metan (zředěný heliem) se při teplotě 823 K na katalyzátoru Ni/SiO_2 štěpí tak, že vodík představuje jediný plynný produkt reakce, a to při konverzi 35 %. Množství uhlíku usazeného na katalyzátoru odpovídá přesně, jak konverzi metanu, tak i stechiometrii vzniklého vodíku

4.1.4. AUTOTERMNÍHO REFORMOVÁNÍ [6]

Velmi úspěšnou variantu kombinovaných procesů představuje tzv. autotermní reformování. Spojuje procesy parciální oxidace metanu a parního reformování do jednoho vyzděného reaktoru, ve kterém se směs zemního plynu, páry a kyslíku nebo vzduchu reformuje na pevně uložené vrstvě katalyzátoru ($\text{Ni}/\text{MgO}/\text{alumina}$) nebo na katalyzátoru ve fluidní vrstvě ($\text{Ni}/\alpha\text{-alumině}$). Hodnota molárního poměru H_2/CO u vyráběného syngasu závisí, jak na množství použitého kyslíku, tak i množství přidávané vodní páry.

Autotermní reformování zemního plynu bylo posouzeno jako proces, který by mohl být tandemově integrován s palivovým článkem. Z ekonomického hlediska je autotermní reformování poměrně výhodný proces. Vzhledem k jednoduché konstrukci reaktoru, energetické úspornosti a možnosti zpracovávat i neodsířený plyn, jsou investiční náklady současných autotermních jednotek nižší než u ostatních procesů reformování. Provozní náklady autotermního reformování závisejí především na ceně dodávaného kyslíku.

Moderní verze autotermních jednotek se proto snaží dosáhnout vysoké konverze CH_4 při relativně malé spotřebě kyslíku. Napomáhá se tomu předeříváním nastříkaných surovin na vysoké teploty a také zdokonalenou konstrukcí hořáku (např. Haldor Topsoe). Při průměrných cenách kyslíku mohou být i provozní náklady stávajících jednotek autotermního reformování srovnatelné s ostatními procesy reformování zemního plynu.

4.1.5. ZPLYNOVÁNÍ UHLÍ

Při procesu zplyňování je uhlí částečně oxidováno vzduchem a vodní parou při vysokých teplotách za vzniku směsi vodíku, oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého, metanu a dusíku. Téměř 30 až 40 % vstupujícího uhlí je spáleno při dosažení a následném udržování požadované provozní teploty $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. [14]

Je nákladnější než reformování zemního plynu, ale v dohledné době by mohlo dojít k významnému vylepšení. Ve Spojených státech byly nedávno vyvinuty speciální keramické vysoce porézní membrány ve tvaru svíček, které jsou schopné ze směsi plynů vyseparovat naprosto čistý vodík jen na základě rozdílné velikosti molekul. Jiný plyn není schopen projít velmi jemnými póry těchto membrán. Účinnost procesu zplyňování by se měla zvýšit o 30 – 50 %.

Další možnosti pro zplyňování uhlí mohou poskytovat vysokoteplotní palivové články s tavenými karbonáty. Pro ně není zapotřebí provádět separaci plynů, vzniklých termickým procesem. Uvolněné plyny se pouze podrobí rafinaci od dehtovitých zplodin, sloučenin síry a dalších nečistot a mohou se

uvést ve zvlhčeném stavu do palivového článku, ve kterém proběhne tzv. vnitřní reformování při teplotě kolem 600°C. Vodík reaguje na anodě a zbylý oxid uhlíčitý je převeden na katodovou stranu, kde působí jako součást paliva. Odpadní teplo z provozu palivového článku je využito na generaci páry a pro zplyňovací proces.

Tímto způsobem je možné vyrábět vodík do palivových článků bez emisí oxidů uhlíku do atmosféry.

4.1.6. ZPLYNOVÁNÍ A PYROLÝZA BIOMASY

Další poměrně levný termický proces zpracování dřevěných, rostlinných, zemědělských a komunálních odpadů. Biomasa je v první fázi termicky převedena na plyny a páru. Tato směs kondenzuje do formy pyrolytických olejů. Ta je pak reformována vodní parou pro generaci vodíku. Vzniklá směs obsahuje 12 – 17 % vodíku na váhu suché biomasy. [8]

4.1.7. ELEKTROLÝZA VODY

Elektrolýza vody je způsob výroby velmi čistého vodíku bez nežádoucích příměsí, které vznikají při zpracování primárních paliv nebo různých uhlovodíků. Při používání elektrického proudu ze sítě je však procesem nákladným. Velké ekonomické možnosti má elektrolýza při využívání obnovitelných energetických zdrojů, které vyrobí velmi levně elektrický proud, potřebný pro elektrolytický rozklad vody. Využít se může solární energie spolu se solárními články, energie větrná, energie z vodních přehrad, i energie geotermální. [8]

Elektrolýza vody je proces, kdy je voda pomocí dodané elektrické energie štěpena na vodík a kyslík podle následující reakce:



Požadovaná elektrická energie je závislá na reakční entalpii, reakční entropii a na teplotě. Literatura uvádí 1,229 V jako ideální napětí potřebné pro (vratné) štěpení. Teplo je také nezbytné pro účinnost elektrolyzátoru. Je-li energie dodávána v elektrické formě, je nutné zvýšit teoretický potenciál o 0,252 V. Probíhá-li na elektrodách reakční mechanismus nevratně, rozkladné napětí musí být vždy větší. Přebytek napětí by měl být minimalizován, aby byl elektrolyzátor co nejúčinnější. Typické napětí článku je od 1,85 do 2,05 V.

Princip elektrolýzy je následující: dvě molekuly vody jsou redukovány na katodě na jednu molekulu vodíku a dva hydroxylové ionty. Následně ionty migrují podle toku elektrického pole k propustné membráně na anodu, kde jsou vypuštěny jako ½ molekuly kyslíku a jedna molekula vody. Kyslík a vodík odcházejí z elektrod jako plyny.

Účinnost procesu je obvykle vysoká (kolem 85 %) a je možné ji zvýšit přidávkou elektrolytu (např. soli), který zvýší vodivost vody. Ve srovnání s ostatními metodami výroby vodíku je elektrolýza nákladnější technologií, její cena je závislá na dostupnosti levného zdroje energie.

Průmyslová výroba upřednostňuje alkalické roztoky, nejčastěji 25 % roztok KOH, protože umožňují snadnější kontrolu koroze a jsou levnější. Tento proces je technologicky vyspělý už několik desetiletí.

Další alternativou je vysokotlaká elektrolýza. Výroba kyslíku a vodíku při tlaku od 0,6 do 20 MPa má několik výhod (menší výrobní zařízení, snížení spotřeby elektrické energie až o 20 %, snížení ztráty napětí apod.). Pro pozdější skladování vysokotlakého vodíku, není potřeba první pístová komprese.

Hlavní nevýhodou je cenově nákladná konstrukce tlakového zařízení. Elektrolýza vody s použitím pevného elektrolytu je považována za velmi nadějnou metodu, protože může pracovat s vysokou proudovou hustotou díky velkému snížení objemu v porovnání s KOH elektrolytem. Proces je založený na využití protonově vodivé membrány ze sulfonových kyselin (např. Nafion) s tloušťkou desetiny milimetru, která působí jako kyselina a zároveň jako dělicí stěna. V těchto elektrolýzách se používá pouze čistá voda. Systém má několik výhod, elektrolytický článek je pevnější, konstrukce a činnost elektrolýzérů je jednoduchá a nejsou zde žádné problémy s korozí. [9]

4.1.8. PLASMOVÉ ZPRACOVÁNÍ ZEMNÍHO PLYNU NEBO ROPY

Tento proces používá norská firma Aker Kværner Group ASA od roku 1992. Výsledkem plasmové separace je směs, obsahující necelých 50 % vodíku, 10 % páry a 40 % uhlíkové černě, která může být využita při výrobě pneumatik nebo metalurgickém průmyslu. Tento proces by mohl znamenat konec problematického odstraňování a ukládání oxidu uhličitého. [8]

4.1.9. CHEMICKÉ SLOUČENINY

Další možnosti pro získávání vodíku spíše pro přenosné palivové články, poskytují některé chemické sloučeniny. Tak např. z litiumaluminiumhydridu lze amolýzou (působením čpavku) získat produkt, obsahující 13 váhových procent vodíku. Teplotním rozkladem borohydridu amonia lze dokonce získat až 20 % vodíku. Zajímavou sloučeninou je borohydrát sodný, který katalytickou hydrolýzou je schopen uvolňovat značné množství vodíku. Protože se jedná o nehořlavou kapalinu, je zvažováno její průmyslové uplatnění. Společnost Daimler-Chrysler jej v roce 2001 použila ve svém voze, zvaném natrium minivan. Tento vůz je schopen na jednu náplň paliva ujet téměř 500 km. Zatím je však výroba borohydrátu sodného velmi drahá (cca 50x dražší než benzin) a jedna náplň do automobilu váží kolem 200 kg. [8]

4.1.10. VÝROBA VODÍKU S VYUŽITÍM ALTERNATIVNÍCH ZDROJŮ ENERGIE

Jak již bylo uvedeno výše, výrobu vodíku elektrolýzou vody lze realizovat také při použití elektrické energie vyrobené z obnovitelných zdrojů, tj. s využitím solární energie, větrné energie, nebo energie vodních toků. Zatím jsou vyvíjeny postupy, které využívají jako zdroj tepla nebo elektřiny potřebného pro elektrolýzu vody pouze solární energii.

Fotoelektrochemický (PEC) systém je založený na kombinaci využití sluneční energie ve fotovoltaickém článku a elektrolýzy vody. Fotovoltaický systém je založený na principu, který umožňuje přímou přeměnu energie slunečního záření na energii elektrickou pomocí fotoelektrického jevu.

Fotoelektrochemický (PEC) systém je složený z fotovoltaického článku a Pt elektrody, které jsou ponořeny v roztoku elektrolytu. Polovodič absorbuje sluneční energii, vytváří směr a řídí elektrolytickou reakci s produkcí vodíku na polovodičové elektrodě a kyslíku na kovové elektrodě.

Pro přímý PEC rozklad vody je třeba několik klíčových kritérií, PV článek musí vyrábět dostatečné napětí ke štěpení vody, musí být stabilní v roztoku elektrolytu a jeho povrch musí odolávat korozi, redukovat energii v případě přepětí a náboj se musí rychle přemístit z povrchu elektrody do vody.

Vhodné materiály pro PEC systém jsou nitridy galia, které jsou dražší, ale chemicky stabilní a mají vysokou účinnost. Amorfni křemík je méně nákladnou variantou, ale při jeho používání se

objevily problémy s jeho stabilitou v roztoku a korozní odolností. Další možností je využít měď-galium-indium diselenidu. Fotoelektrochemický systém pracuje s účinností okolo 10 %. [9]

Využití tepla ze solární energie pro výrobu vodíku jsou známy dvě varianty, termochemická a termická (termolýza). V případě termochemické varianty se jedná o nepřímé dvoustupňové (případně vícestupňové) postupy štěpící vodu. Např. u postupu fy. Westinghouse probíhají následující termochemické cykly.

V prvním vysokoteplotním ($> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$) probíhá následující reakce:



a ve druhém probíhající při nízké teplotě ($25 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) pak dochází ke vzniku vodíku podle reakce:



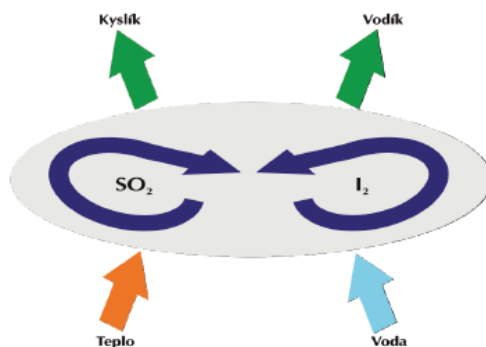
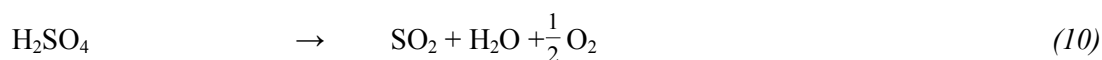
Termolýza představuje variantu klasické elektrolýzy, která se provádí při vysokých teplotách ($2500\text{ }^{\circ}\text{C}$) v parní fázi, což vede ke zvýšení účinnosti procesu. Při tomto postupu je klíčovou operací separace vodíku a kyslíku při vysoké teplotě a problém je zpětná rekombinace vodíku a kyslíku na vodu.

Procesy, ve kterých je solární energie využívána pro výrobu vodíku přímo spočívají ve využití elektrochemických, fotochemických a fotobiologických systémů.

Je však potřeba říci, že ze všech výše uvedených postupů má šanci se v dohledné době výrazněji uplatnit pouze elektrolýza vody, využívající elektrickou energii z obnovitelných zdrojů. U ostatních postupů to zatím, vzdor úsilí vynaloženému na jejich vývoj, nepřichází v úvahu. [4]

4.1.11. TERMICKÉ ŠTĚPENÍ (S-I CYKLUS)

Termické štěpení vody je proces, kterým lze využít jaderné energie pro výrobu s minimálním odpadem. Vstupním materiálem je voda, oxid siřičitý, jód a vysoko potenciální teplo. Oxid siřičitý a jód jsou v oběhu recirkulovány, takže nedochází k tvorbě téměř žádného odpadu. Výstupními surovinami je vodík, voda a nízko potenciální teplo. Proces má účinnost 40 – 52 % podle hodnoty přivedeného tepla. V procesu probíhají tyto reakce [11]:

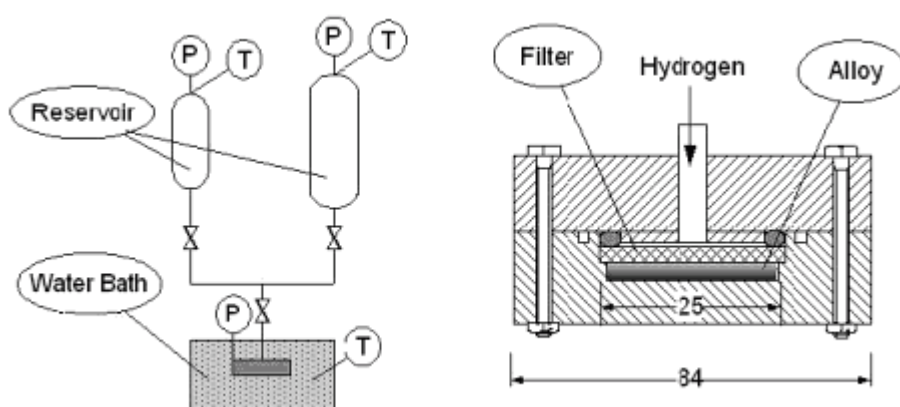


Obr. 4 Termochemické štěpení vody

4.1.12. VÝROBA VODÍKU S POMOCÍ ENERGIE ZÍSKANÉ Z OCEÁNU

Získávání energie z oceánu se zabývá Oceánografický institut Imari v Japonsku, jehož hlavním cílem je ověřit tuto myšlenku a aplikovat ji v praxi. Pro maličké rovníkové tichomořské ostrůvky (např. Palau, Cookovy nebo Marshallovy ostrovy, Kiribati, Tonga, Tuvalu atd.), které nemají žádné vlastní zdroje fosilních paliv, by bylo vybudování takového systému velmi důležité, protože jim umožní spolehlivě pokrýt veškerou poptávku po elektrické energii.

Dalším významným prvkem pro vybudování systému může být výroba, na těchto ostrovech zpravidla nedostatečné, kvalitní minerální pitné vody na desalinační jednotce. Jak elektřina (zejména pro pohon elektrolyzátoru), tak voda (z desalinační jednotky) jsou pak posléze primárními zdroji pro provoz jednotky na výrobu vodíku. Vyrobený vodík lze uskladnit ve formě hydridů a využít např. pro pohon automobilů. Studená (hlubokomořská) voda a teplá (povrchová) voda může sloužit na chlazení, resp. ohřívání pracovních jednotek na výrobu vodíku.



Obr. 5 Schéma technologického uspořádání

Elektrolytická jednotka na výrobu vodíku je schopna vyrobit 1 Nm³ vodíku za hodinu a v současné době pracuje s účinností okolo 90 %. Protože je systém prozatím v testovacím provozu, využívá klasický zdroj energie a i pro elektrolýzu je používána destilovaná voda. Pro uskladnění vyrobeného vodíku jsou dva kontejnery na hydridy na 10 Nm³, resp. 1 Nm³. Vedle nejběžnějšího hydridu LaNi₅ se testuje ještě hydrid s pracovním názvem TL-492 (Mm(La_{0,6-0,8}Ni_{4,0}Co_{0,6}Mn_{0,2}Al_{0,2})). Je sledována reakční kinetika, v závislosti na teplotě (10-80 °C) a tlaku (0-2 MPa). První výsledky ukazují na efektivnější uskladňování při nízkých teplotách pro LaNi₅ a při vyšších teplotách pro TL-492. [12]

4.1.13. FOTOSYNTÉZA A FOTOBIOLOGIE

Vedle zdokonalování a zlevňování výše popsanych způsobu produkce vodíku jsou vývojově sledovány i další možnosti. Patří mezi ně i metody fotosyntézy a fotobiologie. Bylo např. zjištěno, že rostlina algae může za určitých podmínek a při účasti mikroorganismů měnit svůj metabolický proces a produkovat vodík. Postupně bylo nalezeno přes 400 primitivních rostlin, schopných produkovat vodík. Jedná se zřejmě o mechanismy, které pomáhaly před miliony let rostlinám přežít v podmínkách s dostatkem kyslíku i bez kyslíku. U rostliny algae chlamydomonas byl objeven enzym hydrogenáza, který je schopen rozkládat vodu na její komponenty. Tato rostlina potřebuje ke svému růstu síru. Když se jí v prostředí bez přístupu kyslíku zamezí dodávka síry, změní své životní pochody a prostřednictvím hydrogenázy si začne odebírat kyslík z vody a produkuje čistý vodík. Zatím je otázkou, do jaké míry bude možné tento objev prakticky využívat. [8]

4.1.14. ANAEROBNÍ ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍCH PRODUKTŮ PŮSOBENÍM MIKROORGANIZMŮ

Různé odpadní kaly a komunální odpady lze působením mikroorganismů za nepřítomnosti vzduchu přeměnit na plyny s vysokým obsahem metanu. Obvykle okolo 40 % pevných látek lze přeměnit na plyny, obsahující cca 55 – 65 % metanu. Toho využila poprvé americká firma ONSI pro výrobu paliva do svého 200 kW PAFC článku PC-25 ve městě Yonkers, NY. Anaerobním rozkladem získali plyn s obsahem 57 – 66 % metanu, 33 – 39 % oxidu uhličitého, 1 – 10 % dusíku a pod 0,5 % kyslíku. Plyná směs obsahovala malé množství sloučenin síry a chloridů. Sloučeniny síry oxidovali vzdušnou oxidací na síru. Ta byla absorbována na aktivním uhlíku potaženém vrstvičkou hydroxidu draselného. Podařilo se tak odstranit přes 98 % přítomné síry.

Vyčištěné plyny sloužily jako palivo článku několik tisíc hodin. Jediným problémem bylo kolísání obsahu metanu v rozmezí 10 %, zatímco řídicí systém článku byl schopen reagovat na změny v rozsahu 3 %. To se odráželo ve snižování výkonu článku, který ale neklesl pod 150 kW. Podobný způsob využití anaerobního zpracování byl využit i v Japonsku na pivovarských odpadech.

Mnohem efektivnější generátor vodíků na bázi mikroorganismu vyvinul profesor Bruce E. Logana a jeho postgraduální student Younggy Kima z Pensylvánské univerzity, tento mikrobiální generátor přeměňuje část energie potřebné k vyvíjení vodíku ze styku sladké znečištěné a relativně čisté slané vody. Jejich rozdílný elektrochemický potenciál zakládá výměnu iontů na speciálních membránách za účasti katalyzátorů. Další energii dodají tzv. elektrogenní bakterie, které zpracovávají sladké odpadní vody. Ke svému provozu nepotřebuje vnější zdroj energie.

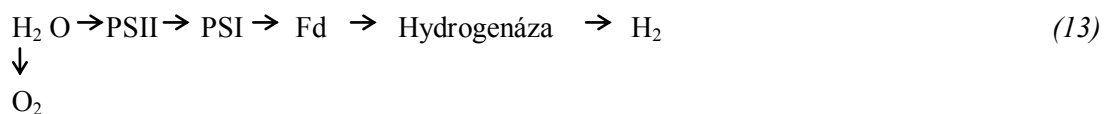
Loganův mikrobiální generátor pracuje s účinností kolem 60 % a z každého krychlového metru kapaliny vyrobí asi 0,8 až 1,6 krychlového metru plynného vodíku. Případná vodíková továrna by se tak zcela obešla bez vnějších zdrojů energie. Navíc by ještě dokázala odbourávat odpadní vody, což je určitě příjemný vedlejší efekt. [8]

4.1.15. PŘÍMÁ BIOFOTOLÝZA

Výroba vodíku přímou biofotolýzou využívá fotosyntetického systému mikrořas k přeměně solární energie na energii chemickou, potřebnou ke štěpení molekul vody za vzniku vodíku:



Složitý soubor reakcí, k nimž dochází v rámci fotosyntézy, zahrnuje dva fotosyntetické systémy, známé jako PSI a PSII. Systémy využívají schopnosti specializovaných mikroorganismů, jako jsou řasy *Chlamydomonas reinhardtii* a sinice ke generování kyslíkových a vodíkových iontů a mikrořasy jako zelené řasy nebo modrozelené řasy *Cyanobacteria* k produkci vodíku. Významnými prostředníky jsou ferredoxin, redukovaný ferredoxin (Fd- označení pro skupinu malých FeS proteinů) a vratná hydrogenáza (membránový enzym) [10] :



Produkce vodíku bude úspěšná, pokud bude obsah kyslíku udržován pod 0,1 %, neboť hydrogenia, je na přítomnost kyslíku velmi citlivá. Tato podmínka může být splněna za použití specializovaných mikroorganismů, jakými jsou zelené řasy *Chlamydomonas reinhardtii*.

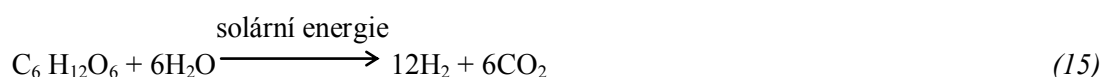
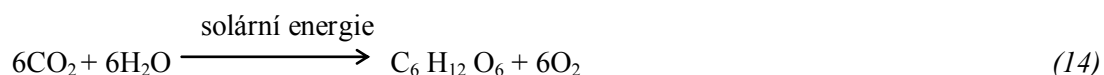
Výhoda této technologie spočívá v primárním přísunu levné a snadno dostupné vody. Nevýhodou je její nízká účinnost, cca 5 %, která se i přes pokročilé výzkumy zvýšila pouze na 15 %.

4.1.16. NEPŘÍMÁ BIOFOTOLÝZA

Proces nepřímé biofotolýzy zahrnuje čtyři kroky:

- produkci biomasy fotosyntézou
- koncentraci biomasy
- aerobní tmavou fermentaci (s výtěžkem 4 moly H_2 /mol glukózy v buňce řasy spolu se 2 moly acetátů)
- konverzi 2 molů acetátů na vodík.

Nepřímá biofotolýza využívá cyanobakterií a probíhá podle reakcí:



Cyanobakterie obsahují fotosyntetická barviva, která mohou sloužit oxidačním fotosyntézám za přijatelných vyživovacích podmínek: vzduch, voda, minerální soli a světlo. Vodík je v tomto procesu produkován, jak hydrogenázou, tak nitrogenázou. Vodík produkováný cyanobakteriemi může být fixován dusíkem anebo bez dusíku. [10]

4.1.17. BIOLOGICKÁ REAKCE KONVERZE VODNÍHO PLYNU

Ačkoliv je biologická reakce konverze vodního plynu ($CO + H_2$) v současné době ve stadiu laboratorního vývoje, byly zjištěny vhodné mikroorganismy pracující v prostředí oxidu uhelnatého. Tento proces je pro výrobu vodíku příznivý, neboť jsou v rovnováze dominující produkty oxid uhličitý a vodík.

Za anaerobních podmínek vyvolává syntézu oxid uhelnatý. Proces probíhá za nízkých teplot a tlaků, přičemž je termodynamicky významně podpořena přeměna na CO_2 a H_2 . Rychlost přeměny je v porovnání s dalšími biologickými procesy vysoká, ale vyžaduje zdroj oxidu uhelnatého a tmu.

Jednou z testovaných bakterií, která je schopná podporovat konverzi vodního plynu za anaerobních podmínek, atmosférického tlaku a při teplotě okolí, tj. 25 °C, je bezsirná purpurová fotosyntetická bakterie *Rubrivivax gelatinosus*. Bylo zjištěno, že tato bakterie může pracovat až do přetlaku 0,4 MPa. Bakterie využívá biologické konverze vodního plynu jako prostředku k získání energie pro podporu metabolických procesů a svému růstu. V porovnání s fotosyntetickou nebo aerobní cestou produkuje anaerobní biologická konverze mnohem méně energie pro metabolickou činnost. Pokles produkce energie vede ke zpomalení rychlosti buněčného růstu. Výhoda biologického systému konverze vodního plynu spočívá v tom, že může pracovat v konvenčním uzavřeném reaktoru.

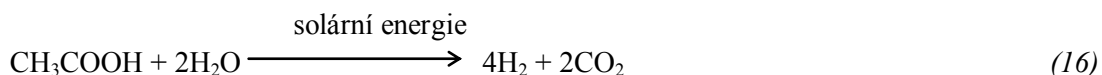
Tento reaktor je podobný biologickému filtru, který se používá pro čištění odpadních vod, a tudíž nevyžaduje drahý fotobioreaktor.

Aerobní reakce sice poskytují organismům dostatek energie pro intenzivnější růst buněk na mol CO₂, ale za uvedených podmínek nebudou produkovat vodík. Reaktor nemůže stabilně fungovat, pokud bude rychlost růstu buněk menší než rychlost jejich přirozeného úhynu. V každém biologickém systému buňky kontinuálně hynou, proto jsou živiny v umírajících buňkách recyklovány. Rychlost růstu buněk je důležitá pro spuštění reaktoru a jejich znovuzískání z reverzibilního procesu. Změny pH nebo teploty mohou vést ke ztrátě biologické aktivity následkem poškození nebo uhynutí buněk. Vyšší rychlost růstu organismů bude poskytovat rychlejší obnovení reaktoru.

Tuto možnost poskytuje *Rubrivivax gelatinosus* s živinami ve formě acetátů, malátů, nebo levných zdrojů cukru (např. kukuřičný výluh). Živiny podporují výrobu energie a intenzitu růstu buněk. Proces by měl být veden tak, že jestliže dojde k jeho kontaminaci, musí být systém rychle sterilizován a znovu přeočkován. Ideální podmínky růstu mohou být příznivě předurčeny právě bakterií *Rubrivivax gelatinosus*. V současné době jsou provozovány reaktory v laboratorním měřítku, které pracují po dobu několika měsíců s malou nebo dokonce bezztrátovou produkcí vodíku. [10]

4.1.18. FOTOFERMENTAČNÍ POSTUP

Fotofermentace je proces, při kterém jsou organické látky nebo biomasa přeměňovány na vodík a oxid uhličitý fotosyntetickými bakteriemi za současného využití solární energie. Proces probíhá za anaerobních podmínek a lze jej snadno kombinovat s vodíkovou fermentací. Jednou ze skupin mikroorganismů schopných fotofermentace jsou purpurové bezsírné bakterie, které za anaerobních podmínek využívají jednoduchých organických kyselin. Elektrony uvolněné z organicky vázaného uhlíku jsou v přítomnosti dusíku využity nitrogenázou k redukci molekulárního dusíku na amoniak. Pokud proces probíhá bez dusíku a solární energie, dochází k redukci organických kyselin nebo biomasy na vodík:



Výhoda bakterií spočívá v přizpůsobivých metabolických schopnostech. Mohou být použity v široké škále podmínek, protože postrádají výše zmíněný systém PSII, který vylučuje reakci s kyslíkem a zároveň potlačuje výrobu vodíku. Fototropní bakterie vyžadují organické a anorganické zdroje elektronů k řízení fotosyntéz a lze pracovat s řadou levných sloučenin, jako jsou sušené mořské řasy, agarový rosol, porézní sklo, polyuretanová pěna aj. Uvažované bakterie jsou vhodné k přeměně solární energie na vodík diskontinuálním nebo kontinuálním postupem s využitím organických odpadů jako substrátu.

Nevýhodou tohoto postupu je omezená použitelnost organických kyselin a nitrogenázních enzymů, které jsou pomalé. Postup vyžaduje poměrně značné množství energie a zpětnou oxidaci vodíku. Udržováním vhodného poměru C:N v živinách, může být nitrogenázní aktivita zvýšena a zároveň může dojít ke snížení energetických nároků. Hydrogenázní enzymy recyklují vyprodukovaný vodík zpět do nitrogenázy a tím podporují růst buňky. Geneticky modifikované bakterie se v současných výzkumech využívají k potlačení hydrogenázních enzymů. Postup je prováděn v podmínkách za nedostatku dusíku, s infračerveným zářením a organickými kyselinami. V posledních několika letech byly provedeny pokusy zaměřující se na výrobu vodíku z průmyslových a zemědělských odpadů. Účinnost navrhovaných postupů se velmi liší, jak je zřejmé z tabulky 4.

Tab. 4 Účinnost produkce vodíku z fotofermentace

Biomasa	Bakteriální systém	Účinnost
Kyselina mléčná	Rhodobacter sphaeroides (imobilizovaný)	86%
Mléčnany	Rhodobacter capsulata	30%
Odpadní voda	Rhodobacter sphaeroides (imobilizovaný)	53%

V úhrnu lze říci, že používané nitrogenázní enzymy mají vysoké energetické nároky, nízkou účinnost přeměny solární energie a značné požadavky na plochu anaerobního fotobioreaktoru. Proto v současné podobě není fotofermentační proces konkurenceschopný a musí být dále zkoumán. [10]

4.1.19. TMAVÁ FERMENTACE

Fermentace využívá především anaerobní bakterie, ačkoliv pro pěstování substrátu bohatého na sacharidy „ve tmě“ mohou být využity i některé řasy. Tmavá fermentace je přirozený děj, který probíhá za anoxických (tj. bez přítomnosti kyslíku jako akceptoru elektronu) nebo anaerobních podmínek. Organické látky jsou využívány jako primární zdroj vodíku a energie. Různé druhy bakterií využívají v anoxickém prostředí protonů, které jsou redukovány na molekulový vodík. Produkty tmavé fermentace jsou vodík a oxid uhličitý, v menší míře jsou přítomny další plyny např. metan a sulfan, na rozdíl od biofotolýzního procesu, který produkuje pouze vodík.

Složení plynů z fermentačního procesu ovšem závisí na průběhu procesu a typu použitého substrátu. Množství vodíku vyprodukovaného tmavou fermentací závisí dále na hodnotě pH, době zdržení a parciálním tlaku plynu. Optimální hodnota pH pro výrobu vodíku by měla být udržována mezi hodnotami 5 a 6. S rostoucí koncentrací vodíku roste i jeho parciální tlak, čímž dochází k posunu metabolické cesty a vznikají menší substráty (mléčnany, aceton, etanol atd.), které produkci vodíku snižují. Bylo zjištěno, že vodík je produkován za relativně nízkých teplot, 30 – 80 °C.

Pro konverzi klasickými termochemickými procesy je vhodným materiálem suchá biomasa. Biomasa s vysokým obsahem vody je z ekonomického hlediska tímto způsobem nevyužitelná (lze ji využít v biotechnologických procesech katalyzovaných mikroorganismy ve vodném prostředí za nízkých teplot a tlaků). Velmi účinnými fermentačními mikroorganismy pro výrobu vodíku *Enterobacter cloacae*, *Enterobacter aerogenes*, *Clostridium* sp. a *Bacillus* sp. [10]

4.2. KVALITA VODÍKU A JEHO ČIŠTĚNÍ

Jedním z nejdůležitějšího parametru kvality technického plynu je jeho čistota, případně množství nečistot, které jsou v něm obsaženy. Distribuované technické plyny se obvykle dodávají ve dvou kvalitách. Běžně dodávaný plyný vodík má čistotu 3.0 nebo 4.0. Vodík zvláštní čistoty bývá obvykle označován obchodními názvy a je dodáván v čistotě 4.5 – 7.0. [2]

Tab. 5 Označení čistoty plynu podle množství nečistot

Označení	Čistota plynu	Zbytkové nečistoty v ppm	Zbytkové nečistoty v %
2.0	99,0%	10000 ppm	1%
3.0	99,9%	1000 ppm	0,1%
3.5	99,95%	500 ppm	0,05%
4.8	99,998%	20 ppm	0,002%
5.0	99,999%	10 ppm	0,001%
5.5	99,9995%	5 ppm	0,0005 %
7.0	99,99999%	0,1 ppm	0,00001 %

4.3. DOČIŠŤOVÁNÍ VODÍKU

Používají se následující způsoby čištění [3]:

4.3.1. KRYOGENNÍ PROCESY

Odstraňují se H_2 , O, CO_2 , sirné sloučeniny apod. Používá se obvykle silikagel, nebo kombinace silikagel-zeolit. Arsenové sloučeniny se odstraňují na Cu nebo Pb při teplotě 100 °C a tlaku 0,2 MPa. Směs se postupně ochlazuje až na -160 °C při tlaku 2 - 4 MPa. Získává se vodík o čistotě 98 - 99 %.

4.3.2. DIFÚZNÍ PROCESY

Směs obsahující vodík se nechá difundovat tenkými polopropustnými membránami z Pd, nebo slitiny Pd a Ag při teplotách 300 - 500 °C a tlakovém spádu 1 MPa. Získaný vodík má čistotu 99,99%.

Pro rafinérské plyny se používá difúze dutými vlákny acetylcelulózy. Koncentrace vodíku se při tlaku 1,8 MPa zvýší z 80 % na 97 %, výtěžek je asi 70 %. Tento proces je investičně i provozně nenáročný.

4.3.3. ABSORPČNÍ PROCESY

Vypírání se provádí kapalným CH_4 při -180 °C, kdy se odstraní CO, N_2 , Ar, pak absorpcí v kapalném propanu při -186 °C se odstraní metan.

4.3.4. ADSORPČNÍ PROCESY

Adsorpce nečistot probíhá na zeolitech nebo na jiném adsorbentu a desorbují se snížením tlaku. Probíhají následující pochody:

- a) Adsorpce za zvýšeného tlaku
- b) Uvolnění tlaku
- c) Vytěšňování nečistot za sníženého tlaku (Regenerace).
- d) Tlakování na pracovní tlak

Aby tento proces probíhal plynule, používají se min. 4 adsorbéry. Pracovní tlak je 1-4 MPa, regenerace se provádí při tlacích do 1 MPa.

Minimální obsah vodíku na vstupu je 30 % a získá se vodík o čistotě až 99,999 %. Kapacity zařízení jsou 100 000 m³ vodíku za hodinu. Nebo se používají uhlíkatá molekulová síta označovaná KA 1 a KA 3, kde střední průměr póru je 0,35-0,50 nm. Na těchto sítích se zachytí N_2 , CO, CH_4 , CO_2 a to při tlaku 2-3 MPa. Výtěžek vodíku je asi 70 %.

4.3.5. VAZBA VODÍKU NA HYDRIDY KOVŮ

Některé intermetalické sloučeniny jsou schopné vázat vodík a vytvořit HYDRIDY, což jsou stechiometrické sloučeniny. Tyto sloučeniny vznikají za vyšších tlaků a ostatní plyny jako je CO, CO_2 , CH_4 za těchto podmínek nereagují.

Hydridy kovů se liší množstvím vázaného vodíku a podmínkami vzniku či rozkladu. Při ADSORPCI se teplo odvádí, při DESORPCI se naopak teplo přivádí.

Tab. 6 Množství vodíku v hydridech

Hydrid	Obsah vodíku		Množství uvolněné energie (spalné teplo)	
	% hmot.	g/ml	kJ/kg	kJ/ml
MgH ₂	7,0	0,1	9,9	14,4
MgNiH ₄	3,16	0,08	4,5	11,5
VH	2,07	0,09	2,95	12,6
TeTiH _{1,5}	1,3	0,075	1,85	10,0
LaNi ₅ H ₇	1,37	0,09	1095	12,8

Tvorba hydridů kovů se dá využít i pro čištění vodíku, kdy postačuje jen 15 % vodíku ve směsi. Pracuje se cyklicky.



4.3.6. ELEKTROCHEMICKÉ PROCESY

Surový vodík se přivádí na ANODU (Pt, Pd, Rh, Ni), kde ionizuje, a ionty putují ke KATODĚ, odkud se odebírá čistý vodík. Spotřeba proudu je asi 4 kWh/kg vodíku.

5. ZPŮSOBY SKLADOVÁNÍ VODÍKU A S TÍM SOUVÍSEJÍCÍ BEZPEČNOST

5.1. SKLADOVÁNÍ [16]

Vodík se skladuje v tlakových láhvích vyrobených z legované chrom-molybdenové oceli, které mají obvykle hmotnost 61 kg, vodní objem 50 litrů a jsou plněny tlakem 200 bar. Tyto láhve se skladují ve skladech technických plynů mimo vnitřní prostory, na dobře odvětraných místech, která jsou chráněna před povětrnostními vlivy a před slunečním zářením. Vhodný je přístřešek z částečně otevřenými bočními stěnami. Místo musí být označeno tabulkami s názvy skladovaných plynů. Ve vnitřních prostorách je skladování vodíku možné za předpokladu zajištění výměny vzduchu 3x za hodinu.

V případě vysokých spotřeb vodíku je logisticky výhodnější vodík dodávat ke spotřebě v bateriových vozech, kdy je možné vodík z bateriových vozů přetlačit do tlakového zásobníku, trvale umístěného u spotřebitelů.

Bateriové vozy jsou vybaveny, buď větším množstvím tlakových láhví o standardní velikosti 50 litrů, nebo devíti kusy pevně upevněných dlouhých ležatých tlakových nádob. Vodní objem obou typu bateriových vozů činí 20 m³ a při plnicím tlaku 200 bar přepraví cca 4000 m³ vodíku.

Pro spotřebitele, kteří potřebují zajistit vysokou jistotu zásobování při velmi vysoké hodinové spotřebě vodíku, přichází v úvahu zajištění dodávek pomocí kapalného vodíku.

Na rozdíl od výroby kapalných vzdušných plynů, jsou výroba a zkapalnění vodíku dva separátní energeticky náročné procesy. Díky velmi nízké kondenzační teplotě vodíku (-252,7 °C) a s tím spojené nízké účinnosti zkapalňovacích zařízení, je proces zkapalnění vodíku podstatně nákladnější než například zkapalnění dusíku.

Pro zkapalňování vodíku se využívá nejčastěji Claudova procesu, který lze krátce popsat ve čtyřech krocích:

1. stlačení vodíku a odvedení kompresního tepla
2. předchlazení kapalným dusíkem
3. expanze v expanzní turbíně a s tím spojené ochlazení
4. expanze na Joule-Thomsonově ventilu – další ochlazení až ke zkapalnění

Autocisterna s kapalným vodíkem má přepravní kapacitu 5000 až 47000 litrů, což odpovídá cca desetinásobku transportní kapacity konvenčních 200 barových bateriových vozů. Kapalným vodík je z cisterny plněn čerpadlem do kryogenního zásobníku. K dispozici jsou zásobníky o objemu 6500 až 62000 litrů, které umožňují skladovat 5000 až 47000 m³ vodíku.

Vodík nesmí být skladován společně s látkami podporujícími hoření. Láhve s vodíkem musí být zajištěny proti pádu a nesmí být umístěny poblíž topných těles, parních potrubí a dalších zdrojů sálavého tepla, které mohou způsobit nebezpečné ohřátí láhve. Je nutné vyloučit veškeré zdroje vznícení, vyloučit zdroje statické elektřiny, neboť vodík je extrémně hořlavý a výbušný plyn, snadno vznětlivý při všech teplotách.

V objektech, kde bývá skladováno nebo manipulováno s větším množstvím vodíku, platí zvláštní předpisy pro bezpečný provoz.

5.2. NEBEZPEČÍ EXPLOZE [16]

Vodík tvoří výbušnou směs s kyslíkem a se vzduchem v širokém koncentračním rozmezí (4 až 95% objemu vodíku v kyslíku, 4 až 75% objemu vodíku ve vzduchu). Na vzduchu je lehce zápalný. Výbušné jsou rovněž směsi vodíku s fluorem a chlorem (stačí iniciace světlem). Základní

bezpečnostním pravidlem při manipulaci s vodíkem je zabránit vzniku směsi vodíku a vzduchu. V těchto podmínkách jakýkoliv zdroj (otevřený plamen, jiskra, cigareta, elektrostatický výboj, žhavý předmět) bude iniciovat výbuch této směsi.

Celá dopravní trasa vodíku od láhve nebo zásobníku až ke spotřebiči musí být těsná, tak aby nemohlo dojít ke vzniku výbušné směsi. V případě zjevných netěsností je nutné okamžitě zastavit výstup vodíku z tlakové láhve či zásobníku, okamžitě vypnout elektrospotřebiče a odstranit zdroje otevřeného ohně, následně zajistit intenzivní větrání. Při opětovném naplnění dopravního potrubí je nutné propláchnout potrubí čistým vodíkem, ve složitých rozvodech použít nejprve proplach dusíkem a následně vodíkem.

Vodík má, na rozdíl od ostatních plynů, při obvyklých teplotách záporný Joule-Thomsonův koeficient, a proto se zahřívá při uvolnění tlaku. Je proto nebezpečí, že při náhle expanzi stlačeného vodíku může dojít k jeho samovolnému vznícení. Pro tyto nebezpečné vlastnosti je třeba při manipulaci se stlačeným vodíkem pracovat s největší opatrností. Podmínky při skladování a používání lahví a svazků s vodíkem by měly zaručit, aby teplota plynu v tlakové láhvi nepřekročila 50 °C.

Protože je vodík 14,4 krát lehčí než vzduch, může se při únicích zvyšovat jeho koncentrace ve stropních prostorech, což při vhodné kombinaci se zdrojem iniciace může být příčinou výbuchu. Aby se předešlo těmto situacím, je nutné místnost nebo objekt, ve kterém se vodík používá, vybavit stropním větráním, které zajistí odvod plynu mimo objekt. Pro havarijní případy je vhodné vybavit objekty nuceným větráním

Z toxikologického hlediska je vodík fyziologicky netečný plyn, který může jen ve vysokých koncentracích způsobit zadušení tím, že sníží obsah kyslíku ve vdechovaném vzduchu.

5.3. METODY DETEKCE VODÍKU

Exploze, která následuje po inicializaci výbušné směsi vodíku a kyslíku je závažná nehoda. Pro každý plyn nebo hořlavou páru existuje za dané teploty a tlakových podmínek dolní a horní mez výbušnosti nebo hořlavosti. Dolní mez výbušnosti (LEL) je nejnižší koncentrace hořlavého plynu nebo směsi plynů ve vzduchu, která by mohla vyvolat explozi. Horní mez výbušnosti (UEL) je nejvyšší koncentrace hořlavého plynu nebo směsi hořlavých plynů ve vzduchu, při které může ještě dojít k výbuchu, ale při překročení této koncentrace už k explozi nedochází pro nedostatek kyslíku. (Pro určování koncentrace plynu se užívá několika jednotek, nejčastěji to jsou % obj. a ppm (parts per milion).

V případě toxických plynů je situace jednodušší - jsou stanoveny normy nejvyšší přípustné koncentrace během pracovního procesu v ukazatelích NPKP pro nejvyšší přípustnou průměrnou koncentraci a NPKM pro nejvyšší přípustnou mezní koncentraci. U analyzátorů a detektorů úniků plynů, které se do České republiky dovážejí, se pak ještě často navíc vyskytuje norma označovaná STEL, což představuje maximální průměrnou koncentraci během doby 15 minut.

K měření a detekci hořlavých a toxických plynů a k vyhledávání jejich úniku je k dispozici celá řada detektorů nebo analyzátorů. Přenosný detektor má spíše jen signalizační světelnou a zvukovou funkci bez odečtu naměřených hodnot. Přenosný analyzátor umožňuje vedle výstražné signalizace i konkrétní odečet koncentrace plynu, případně i určení druhu plynu a nastavení poplachových stupňů do 60 % DMV. Detekční systém představuje zařízení trvale umístěné v kontrolovaném prostoru, s detektorem nebo analyzátozem, napájením, signalizací, vyhodnocením a případně i s napojením na akční zařízení. Základem všech měřicích systémů je vždy určitý senzor, který nejčastěji pracuje na některém z principů:

- a) katalytického spalování
- b) tepelné vodivosti
- c) infračervené absorpce

- d) oxidačního procesu
- e) elektrochemického jevu.

Pro vyhledávání hořlavých plynů (vodík, LPG, zemní plyn) se používá nejčastěji senzor na bázi katalytického spalování nebo polovodičový senzor.

Katalytické senzory reagují na většinu hořlavých plynů a par, používají se pro rozsah měření 0 - 100% DMV. Ke spalování hořlavého plynu u nich dochází na elektricky vyhřívaném platinovém vlákně, na kterém je nanесena vrstva s obsahem katalyzátoru.

Vlivem spalování hořlavého plynu na pelistoru senzoru se poruší odporová rovnováha můstkového zapojení, jejíž velikost je úměrná koncentraci měřené látky.

Teplotně vodivostní senzory s měřením v rozsahu 0 -100% objemových jsou založené na obdobném principu jako senzory katalytické, s tím rozdílem, že rovnováha můstku je porušena vlivem rozdílné tepelné vodivosti měřeného plynu. K měření není nutná přítomnost kyslíku.

Senzory IR jsou použitelné opět v rozsahu měření 0-100% objemových u plynů, které jsou schopné pohlcovat IR záření, jako jsou např. CO₂, CH₄, nebo CO. Se změnou koncentrace přiváděného plynu se mění vstupní signál pro elektronické obvody, upravující linearitu měření. K výhodám IR senzorů patří opět nevyžadování kyslíku k měření a nenáchylnost senzoru k přítomnosti katalytických jedů (síra, silikony, atd.).

Častým prvkem detektorů a analyzátorů bývají polovodičové, někdy nazývané oxidové senzory, které se podle svých výrobců liší povětšinou materiálem a elektrickými vlastnostmi. Měření je založené na změnách indukované elektrické vodivosti pohlcováním plynu na povrchu zvoleného kysličníku kovu.

Elektrochemické senzory jsou určeny zejména pro kyslík do 100% objemových jednotek a pro toxické plyny (v jednotkách ppm, ale jsou vhodné například i pro vodík až do DMV. Takový senzor je vybaven dvěma nebo třemi elektrodami, uloženými v elektrolytu. Tím může být kapalina, pórovité tuhé těleso nebo gel. Ke změnám výstupního proudu senzoru dochází na bázi elektrochemických jevů, úměrných koncentraci vstupního plynu.

Každý detekční a měřicí přístroj úniků plynů je charakterizován svými technickými parametry. Pro oblast práce s hořlavými plyny, zejména v prostředí s nebezpečím výbuchu, jsou podstatné předpisy dané normami ČSN EN, které rozlišují i oblast použití přístrojů například v dolech, kolektorech nebo chemických provozech, v podmínkách s různým vlivem teploty, tlaku a vlhkosti na přesnost měření.

Dnes již moderní přístroje umožňují přeprogramovat parametry mnoha typických hořlavých plynů do paměti přístroje. Vše řídí mikroprocesor, který automaticky nastavuje po zvolení daného plynu potřebnou citlivost měřicího vlákna. Poslední vývoj přinesl do praxe i tzv. "inteligentní senzorový blok (smart block), kdy se jedná o senzor, nesoucí přeprogramované informace, který spolu s mikroprocesorem v přístroji umožňuje na základě spalitelné teploty daného plynu rozlišovat měřenou látku v ovzduší. Tak lze například vodík odlišit od ostatních měřených plynů (např. metan, propan, butan) a údaj přímo ihned zobrazit na displeji.

Některé typy přístrojů jsou svou konstrukcí určeny přímo pro detekování jak jednotek ppm, tak i DMV, a to i do 100% objemových jednotek. Tady se jedná o kombinace použití polovodičového senzoru a pelistoru, využívajícího principu katalytického spalování a tepelné vodivosti. Při vyšší koncentraci metanu a vytěsňování kyslíku může nastat u programově vybavených přístrojů i kombinace katalytického senzoru (0 - 100 % DMV) spolu s kyslíkovým senzorem, s možností odečítání na stupnici do 100 % objemových jednotek. Pelistor je přitom programově odpojen.

6. VYUŽITÍ VODÍKU ZEJMÉNA VE STACIONÁRNÍCH ENERGETICKÝCH APLIKACÍCH

Stacionární aplikace často kombinují výrobu elektrické energie s výrobou tepla. Hmotnost celého řešení obvykle nebývá limitující. Příklady stacionárních aplikací jsou např. lokální generátory el. energie v oblastech bez elektrické přípojky nebo záložní zdroje elektrické energie pro telekomunikační ústředny, nemocnice, atd.

Zřejmě nejúspěšnější aplikací palivových článků bylo využito v roce 1998, kdy německá vláda objednala čtyři ponorky s palivovými články. Jedná se o sérii ponorek třídy 212 (resp. 212A), vyrobené Howaldtswerke-Deutsche Werft AG.

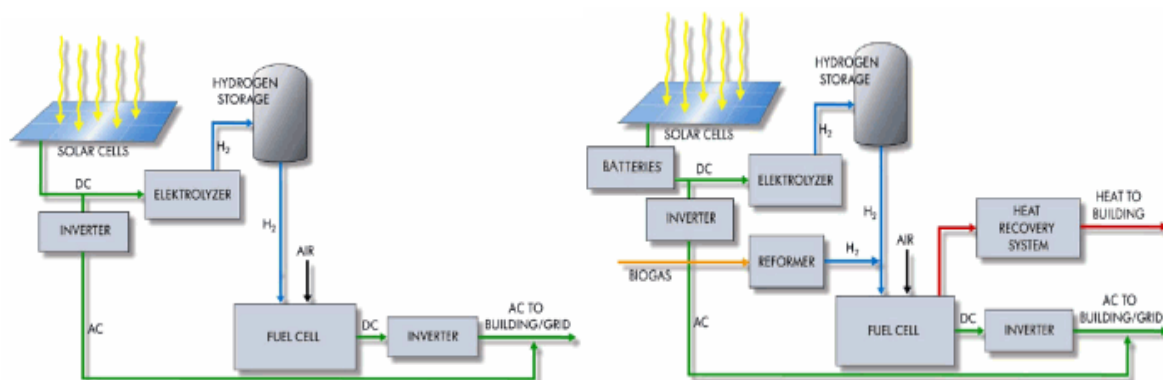
Kromě klasického diesellového pohonu jsou vybaveny pohonným systémem dlouhodobě nezávislým na přístupu vzduchu, založeným na membránových palivových článcích dodaných spol. Siemens. Vodík je skladován ve formě kovových hydridů, jejichž vysoká hmotnost nebyla v tomto případě limitující. Systém s palivovými články umožňuje ponor až tři týdny bez nutnosti vynoření a provoz bez vnějších tepelných projevů. Ponorka je dle dostupných informací při provozu na palivové články bez vibrací, bezhlučná a současnými metodami jen velmi obtížně detekovatelná.

Po technologické stránce se jedná o unikátní využití výhod vodíkových technologií – vysoké účinnosti palivových článků, tichého provozu a využití produktu z palivového článku – vody – pro sanitární potřeby posádky. Elektrický pohon Siemens permasyn 1,7MW využívá elektrinu dle potřeby buď z 3,12MW V6 dieselgenerátoru nebo z membránových palivových článků v uspořádání 9x30kW nebo 2x 120kW a akumulátory. Systém má celkovou (el. + teplo) účinnost 72% při plném a 62% při částečném zatížení. Vodík je skladován v kapalně formě ve dvou kryogenních nádobách a ve třech nádobách s hydridy, které jsou umístěny mezi vnitřním a vnějším trupem; jsou tedy mimo přímý přístup posádky. Produkované teplo z palivových článků je využito k ohřevu hydridů, který posléze uvolňuje vodík, čímž je zvýšena účinnost celého procesu. [17]

Dalšími velice úspěšnými se staly aplikace ve větším měřítku, řádově ve stovkách kW. Využívají se hlavně v bankách, hotelích, ústřednách telekomunikačních služeb či na letištích – všude tam, kde je potřeba zajistit spolehlivé dodávky elektřiny či tepla s minimem hluku a emisí škodlivin. Pro tyto účely se převážně využívají odlišné typy palivových článků (s kyselinou fosforečnou, roztavenými uhlíčitany nebo pevnými oxidy), které pracují s vyššími teplotami, což jde ruku v ruce s větší využitelností produkovaného tepla (+vyšší účinnost). Jasnou jedničkou co do počtu jednotek i odpracovaných hodin jsou palivové články spol. UTC typu PC25 o výkonu 200kW, které od počátku vyprodukovaly přes miliardu kWh. Tento typ je použit v největší elektrárně na světě s palivovými články, 11MW v Tokiu, Japonsko.

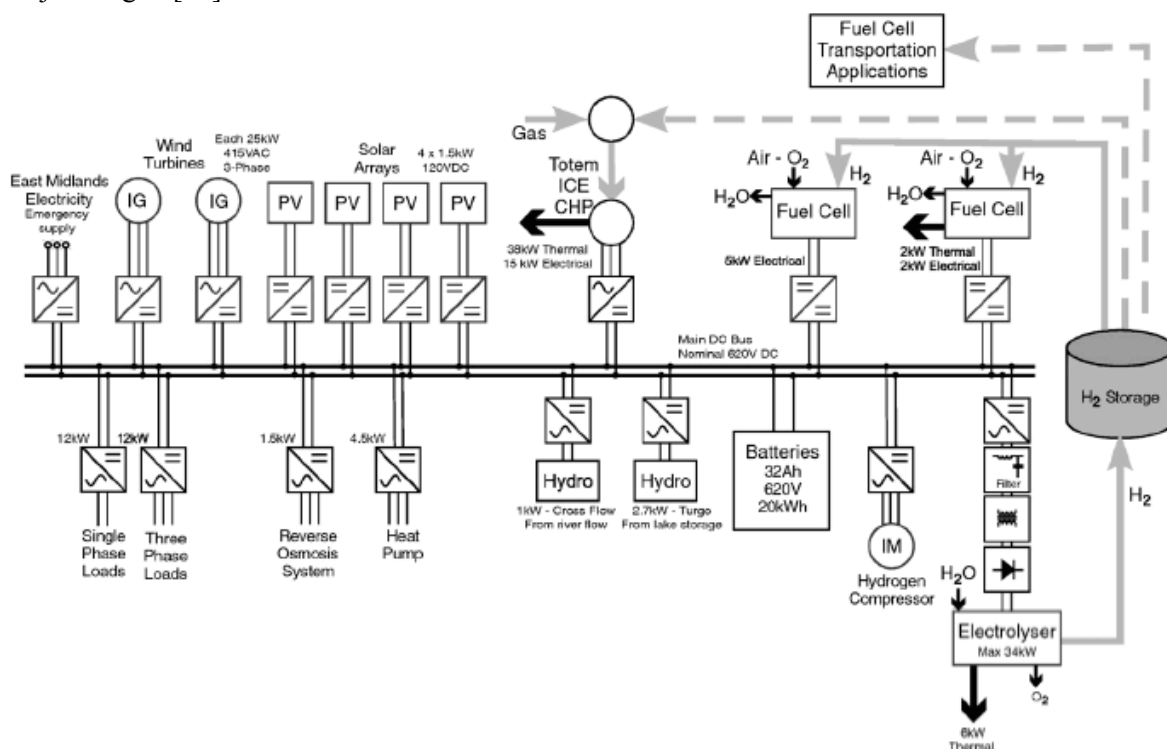
V poslední době se vývoj a výzkum zaměřuje především na palivové články s tavenými uhlíčitany (MCFC) a s pevnými oxidy (SOFC). Pracují s teplotami 500-1000°C, což jim umožňuje přímé využívání např. zemního plynu. Nejznámějším představitelem je „Hot Module“ - 250kW MCFC z MTU Friedrichshafen. [17]

Ve světě existuje množství hybridních systémů s kombinací fotovoltaika-elektrolyzér-úložiště vodíku-palivový článek. Tyto systémy mohou být připojeny do energetické sítě, nebo pracovat v nezávislých ostrovních systémech. V těchto systémech bývá často používán akumulátor jako krátkodobé úložiště energie, nebo bioplyn jako druhé palivo pro palivový článek. Typický příklad hybridního systému je na obr. 6. [19]



Obr. 6 hybridní systém s připojením do sítě

Další příklad využití vodíku je projekt HARI ve West Beacon Farm v Leicestershire, Anglie zkoumá možnosti ukládání energie z obnovitelných zdrojů nestálého výkonu pomocí vodíku, viz. Obr. 7. Projekt běží od roku 2002. Hybridní systém se skládá z 36 kW elektrolyzáru, 2856 Nm³ tlakových nádob a dvou palivových článků 2 a 5 kW. Tento systém byl přidán ke stávajícímu systému obnovitelných zdrojů elektrické energie, který zahrnuje dvě větrné elektrárny s kombinovaným výkonem 50 kW, solární FV pole s celkovým výkonem 13 kW a asi 3 kW mikro vodní elektrárnu. Celý systém slouží k pokrytí energetických potřeb místní minisítě na farmě. Lokální distribuční síť elektrické energie je vytvořena na stejnosměrném napětí ke snadnějšímu řízení různých technologií zdrojů energie. [19]



Obr. 7. Integrovaný systém v West Beacon Farm v Leicestershire

Projekt HARI ilustruje koncept vodíkového hospodářství s cílem nezávislosti na rozvodné síti a samostatnosti pro West Beacon Farm. Cílem projektu je prokázat životaschopnost ostrovního

energetického systému, a získat zkušenosti s vývojem softwarových modelů, které lze použít při návrhu podobných hybridních obnovitelných systémů.

Srovnání energetických účinností jednotlivých komponent systému je uvedeno v tabulce 7. Pro fotovoltaické panely se energetická účinnost pohybuje mezi 11,2% a 12,4% za rok. Energetické účinnosti výkonových částí systému (nabíjecích regulátorů a měničů) a baterií jsou převzaty z literatury a pohybují se mezi 85 až 90%. Energetická účinnost elektrolyzérů PEM je počítána pro daný jmenovitý výkon a množství vodíku. Výkon potřebný pro pomocné zařízení (oběhové čerpadlo, čisticí jednotky, střídač atd.) je také započítán. Energetická účinnost elektrolyzérů v systému je 56%. Energetická účinnost dvou systémů palivových článků byla také vypočítána v závislosti na kolísání zatížení. Energetická účinnost jednoho modulu je mezi 44% a 30%. Také lze konstatovat, že účinnost klesá se zvyšujícím se výkonem vyráběné elektrické energie.

Tab. 7 Srovnání energetických účinností komponent hybridních systémů

Komponenta	Energetická účinnost (%)
FV články	11,2-12,4
Akumulátory	85
Střídač	90
Elektrolyzér	56
Úložiště vodíku	100
Palivové články	30-44

7. PERSPEKTIVA VÝVOJE VODÍKOVÉHO HOSPODÁŘSTVÍ V CELOSVĚTOVÉM MĚŘÍTKU

Na výhodách logistického řetězce výroba – uskladnění – přeprava spočívá inovační perspektiva vodíkového hospodářství. Při tomto přístupu již není vodík považován za bezprostřední palivo (jako např. v raketách nebo při pohonu spalovacího motoru), ale mnohem obecněji za nový nosič energie, srovnatelný s univerzálním nosičem energie pokrývajícím velkou část současného zásobování energií, totiž s elektřinou. Elektřina vyrobená v elektrárnách protéká kabely široce rozvětvených rozvodných sítí k jednotlivým odběratelským místům a její jedinou nevýhodou je, že se musí bezprostředně po vyrobení spotřebovat. To znamená, že ji nelze uskladnit (s výjimkou rychle vyčerpateľných baterií spíše malého výkonu) a vyrobit tak do zásoby.

Ale právě tak i vodík vyrobený ve vzdálených výrobních provozech je možné distribuovat potrubím nebo převážet v cisternách. Navíc je možnost vodík před transportem nebo po transportu uskladnit; to je jeho významná přednost oproti elektřině. Tak je např. možné vodík pro vozidla v silniční dopravě uskladnit v servisních tankovacích stanicích a podobně jako benzin nebo naftu ho vydávat na čerpacích stojanech. Z nádrže vozidla může vodík jako nosič energie napájet palivový článek, dodávající potřebný elektrický proud pro hnací motor, kterým je vozidlo vybaveno. Vodík tak obrazně řečeno „bezdrátovým způsobem“, zajišťuje dostupnost elektrického proudu. Skutečné technické řešení je ovšem složitější, protože je třeba brát v úvahu všechna technologická hlediska i bezpečnostní rizika spojená se skladováním, přepravou a manipulací s vodíkem

I ze zjednodušeného popisu tohoto logistického řetězce je zřejmé, proč je třeba mnohoslibné vyhlídky palivových článků v automobilovém průmyslu začlenit do velmi ambiciózní koncepce, postavené na radikálně novém vodíkovém hospodářství. Konstrukteři automobilů, kteří jsou touto technologickou změnou objektivně nadšeni, budou moci pokračovat v nastoupené cestě, pouze když se bude celý globální systém výroby, distribuce a spotřeby vodíku postupně vyvíjet. A to je nutné s vynaložením obrovských, koncentrovaných investic teprve vědecky promyslet, navrhnout a poté vyzkoušet a uskutečnit.

Infrastruktura vodíkového hospodářství ovšem daleko překračuje oblast dopravy. S hlediska celkové energetické potřeby společnosti by se měl vodík se svými schopnostmi stát trvalým spojencem elektřiny. Výzkumy, které v současnosti probíhají, jsou již zaměřeny na prototypy velkých stacionárních palivových článků pro aplikace v energetice. Ty by mohly jako plně decentralizované jednotky uspokojovat obrovskou poptávku průmyslu, zemědělství, sektoru služeb i domácností po elektřině, ale také po teple (kogeneraci tepla a elektřiny) a mechanické energii. [18]

8. LABORATORNÍ VÝROBA VODÍKU ELEKTROLÝZOU VODY

8.1. ÚVOD

V této bakalářské práci jsou popsány jednotlivé metody výroby vodíku. Jednou z těchto metod je výroba vodíku elektrolýzou vody. Vysoká škola báňská, Technická univerzita Ostrava, vlastní dva generátory pro výrobu vodíku za pomoci elektrolýzy vody, které jsou umístěny v laboratoři palivových článků. Proto jsem této možnosti využil k provedení laboratorní výroby vodíku elektrolýzou vody, abych následně z měřených údajů zjistil účinnost této metody výroby.

8.2. POPIS LABORATOŘE PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ VŠB - TU OSTRAVA

Laboratoř palivových článků na VŠB - TU Ostrava je využívána pro výzkum vodíkových technologií a jejich praktických aplikací. Laboratoř je kompletně vybavena vodíkovým hospodářstvím a rozvodnou technologií vodíku a dusíku, který zde slouží jako bezpečnostní plyn. Vodík je skladován jak v tlakových lahvích, tak v zásobnících s metal-hydridy na bázi slitiny La/Ce-Ni.

Laboratoř disponuje dvěma generátory vodíku, konkrétně nízkoteplotními elektrolýzery Hogen GC600 a dvěma moduly nízkoteplotních palivových článků NEXA Power Module Ballard. Oba typy zařízení využívají technologii PEM (Proton Exchange Membrane). Z bezpečnostních důvodů jsou tato zařízení umístěna v odvětrávaných digestořích, které jsou, stejně jako celá laboratoř, vybaveny bezpečnostními čidly úniku vodíku. Elektrolýzery je možné napájet buď přímo ze sítě 230 V anebo mohou být



Obr. 8 Laboratoř palivových článků VŠB – TU OSTRAVA

zapojeny do ostrovního systému laboratoře, který slouží pro akumulaci energie slunečního záření do vodíku. Na střeše laboratoře jsou k tomuto účelu instalovány polykrystalické fotovoltaické panely Schott Poly 165 s celkovým instalovaným výkonem 1980 Wp. Akumulační systém dále sestává z polovodičových měničů Sunny Charger 40, Sunny Island 4248 a SD-1000 a dále čtyř olověných baterií Fiamm 12FLB300, určujících hodnotu napětí stejnosměrné sběrnice (48 V).

Součástí rozvodu plynného vodíku jsou dále průtokoměry (analogové i digitální), manometry pro měření tlaku vodíku, regulační ventily tlaku vodíku a kulové ventily oddělovací (mechanické i elektromagnetické). Demineralizovaná voda, která je potřebná pro výrobu vodíku v elektrolýzeru, je připravována v osmotické filtrační jednotce Demiwa 10 rosa.

K měření elektrických i neelektrických veličin je v laboratoři realizován měřicí systém, který je tvořen měřicími čidly, jejichž signál je převáděn a vyhodnocován dvěma měřicími kartami NI USB-6218 a zpracováván ve dvou počítačích. Řízení akumulčního systému obstarávají PLC programovatelné automaty Siemens SIMATIC.

8.3. POPIS MĚŘENÍ

Samotná výroba vodíku se skládala ze tří částí:

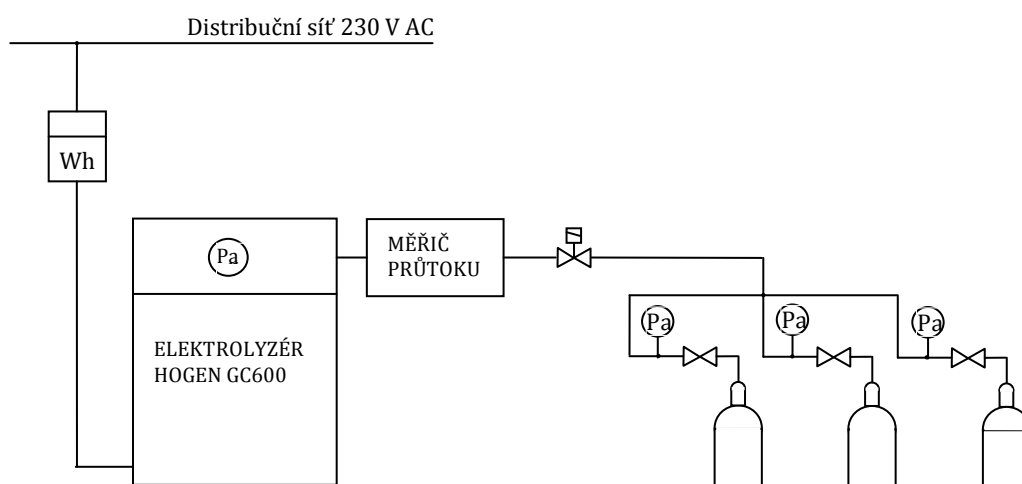
1. nahřívání elektrolyzérů na provozní teplotu
2. natlakování elektrolyzérů na provozní tlak
3. výroba vodíku o čistotě 99,9999%

Pro laboratorní výrobu vodíku byl použit elektrolyzér Hogen GC600, který byl napojen na síť








230 V AC přes digitální měřič výkonu. Po nahřátí a natlakování začal elektrolyzér produkovat vodík, který byl rozváděn hadičkami přes měřič průtoku Aalborg XFM17 do tří tlakových láhví. Tlak v láhvích byl kontrolován třemi manometry. Otevírání a zavírání průtoku vodíku zajišťoval elektromagnetický ventil umístěný za měřičem průtoku. Jednotlivé údaje použitých přístrojů jsou uvedeny níže v tab. 8.

Obr. 9 Pohled na rozmístění přístrojů při měření v laboratoři



Obr. 10 Schéma zapojení jednotlivých přístrojů při měření

Tab. 8 Použité přístroje při výrobě vodíku elektrolýzou

Fotografie	Název Typ (Výrobní číslo)	Technické parametry
	Elektrolyzér Hogen GC600 (GC201102000)	Maximální tlak: 45 - 200 psi 3 - 13,79 bar Výroba vodíku: 0,6 litrů/min Objem vodní nádrže: 1,9 litrů Čistota vodíku: 99,9999 % Analýza produktu (vodíku): < 1 ppm kyslíku < 10 ppm vodní páry < 1 ppb uhlovodíky / halogenové uhlovodíky, bilance vodíku Připojení (napájení): 110/240 V AC Příkon: 1200 W
	Průtokoměr Aalborg XFM17 (238779-1)	LCD displej: aktuální průtok vodíku (litry/min) a totalizér (litry) Rozsah: 0 - 5 litrů /min Digitální rozhraní: RS232, RS485 Kalibrační údaje: až pro 10 plynů
	3 x Tlaková láhev pro uskladnění plynného vodíku Vítkovice Cylinders	Vodní objem: 50 litrů Množství uskladněného vodíku při tlaku 200 bar: 9000 litrů Množství uskladněného vodíku při tlaku 13,79 bar: 620 litrů
	Měřič spotřeby elektrické energie Energy Logger 4000 (DE28001718)	Měření spotřeby: 1 Wh až 9999 kWh Rozlišení: 0,1 W Třída přesnosti: $\pm (1\% + 1 \text{ digit})$ Provozní napětí: 230 V AC Vlastní spotřeba: 1,8 W
	Elektromagnetický (solenoidový) ventil	Jeho ovládání (otevření/zavření) je řešeno pomocí dotykového displeje napojeného na PLC automat

Po zapnutí elektrolyzáru jsme začali odečítat jednotlivé údaje po časových úsecích a zapisovali je do předem vytvořené tabulky v Excelu. Po 10 minutách byl elektrolyzář nahřát na provozní teplotu. Během této doby spotřeboval elektrolyzář elektrickou energii o hodnotě 61 Wh, viz tab. 9.

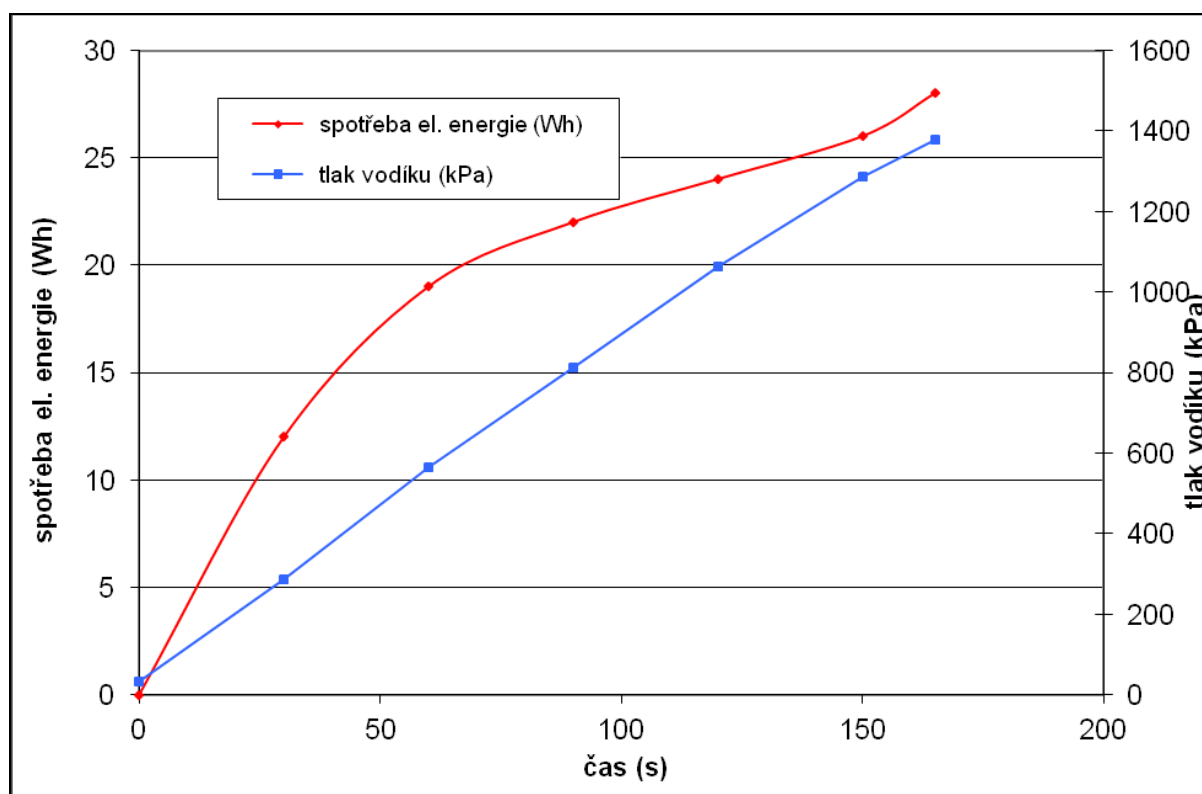
Tab. 9 Naměřené hodnoty při zahřívání elektrolyzáru

Zahřívání elektrolyzáru				
čas (s)	spotřeba el. energie (Wh)	množství vodíku (litry)	tlak vodíku (bar)	průtok vodíku (litry/min)
0	0	-	-	-
60	2	-	-	-
120	9	-	-	-
180	17	-	-	-
240	26	-	-	-
300	35	-	-	-
360	44	-	-	-
420	51	-	-	-
480	56	-	-	-
540	59	-	-	-
597	61	-	-	-

Následovalo natlakování elektrolyzáru na provozní tlak 1379 kPa, které trvalo 165 s. Pro natlakování spotřeboval elektrolyzář elektrickou energii o hodnotě 28 Wh, viz tab. 10.

Tab. 10 Naměřené hodnoty při tlakování elektrolyzáru

Tlakování elektrolyzáru				
čas (s)	spotřeba el. energie (Wh)	množství vodíku (litry)	tlak vodíku (kPa)	průtok vodíku (litry/min)
0	0	-	34	-
30	12	-	287	-
60	19	-	564	-
90	22	-	814	-
120	24	-	1064	-
150	26	-	1286	-
165	28	-	1379	-



Obr. 11 Závislost spotřeby el. energie na tlaku vodíku při tlakování elektrolyzáru

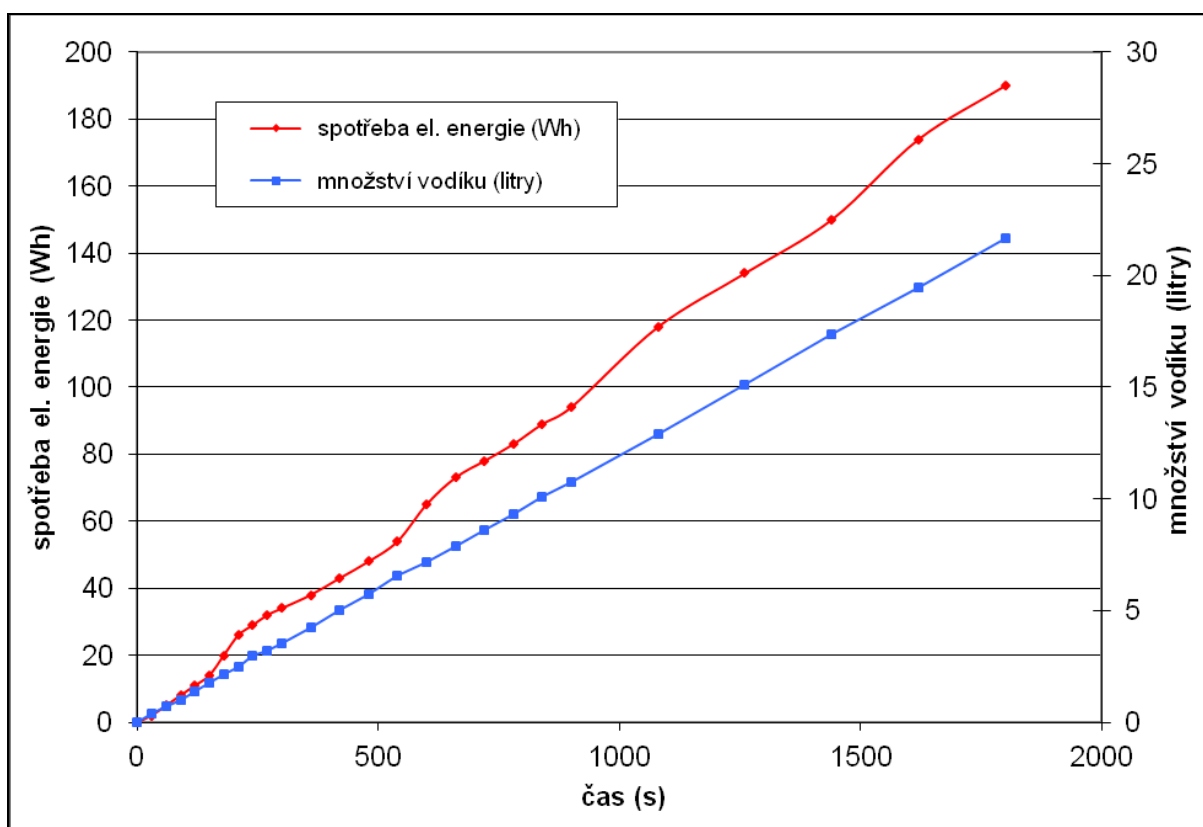
Po natlakování bylo možné začít vyrábět vodík a uskláňovat jej do tlakových láhví. Jelikož tlakové láhve nebyly zcela plné, tak po otevření elektromagnetického ventilu se tlak v elektrolyzáru automaticky srovnal s tlakem v láhvích na hodnotu 965 kPa.

Následovala výroba vodíku, při které jsme zapisovali jednotlivé naměřené hodnoty v časových úsecích do tabulky. Celkový čas výroby jsme stanovili na 30 minut. Během této doby se postupně tlak zvyšoval až na konečnou hodnotu 986 kPa. Průtok se pohyboval mezi 0,68 – 0,77 litry za minutu.

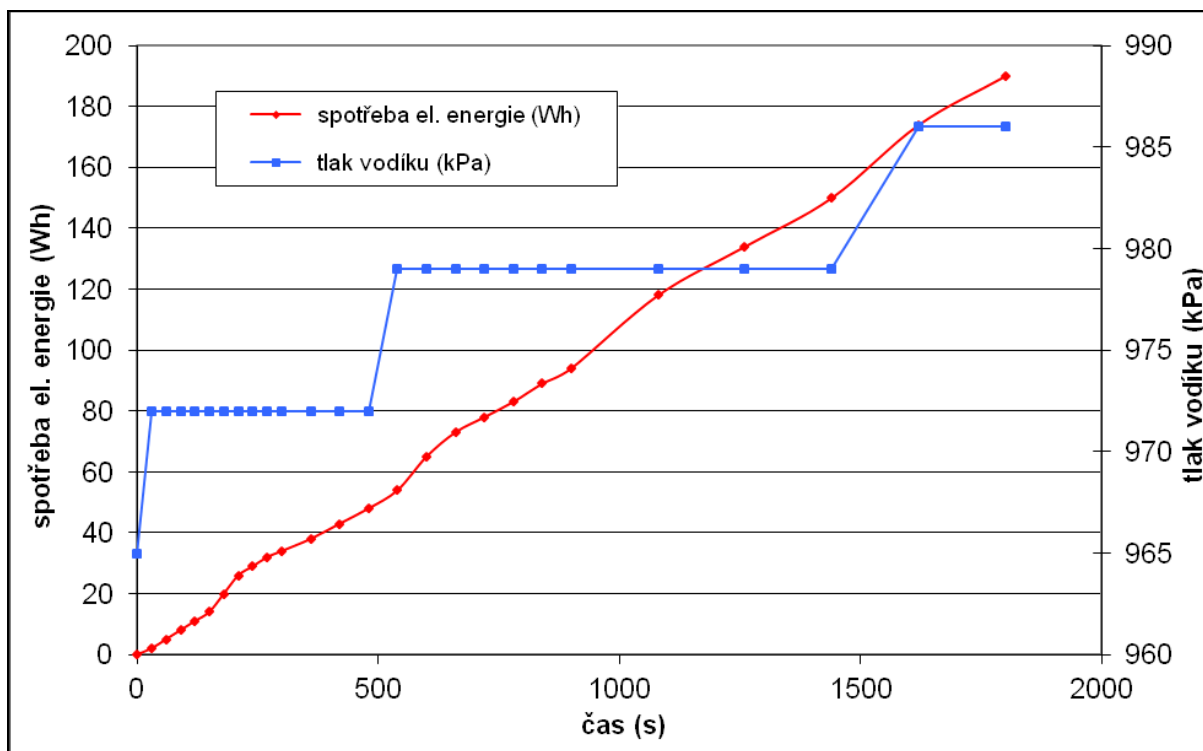
Za dobu měření elektrolyzáru vyrobil 21,64 litrů vodíku a spotřeba elektrické energie při samotné výrobě dosáhla hodnoty 190 Wh, viz tab. 11.

Tab. 11 Naměřené hodnoty při výrobě vodíku elektrolyzérem

Výroba vodíku elektrolyzérem				
čas (s)	spotřeba el. energie (Wh)	množství vodíku (litry)	tlak vodíku (kPa)	průtok vodíku (litry/min)
0	0	0	965	0
30	2	0,37	972	0,68
60	5	0,72	972	0,68
90	8	1,02	972	0,69
120	11	1,38	972	0,69
150	14	1,75	972	0,74
180	20	2,14	972	0,73
210	26	2,47	972	0,73
240	29	2,95	972	0,71
270	32	3,18	972	0,77
300	34	3,54	972	0,68
360	38	4,25	972	0,72
420	43	5	972	0,69
480	48	5,71	972	0,73
540	54	6,55	979	0,7
600	65	7,16	979	0,74
660	73	7,9	979	0,72
720	78	8,62	979	0,67
780	83	9,33	979	0,72
840	89	10,08	979	0,69
900	94	10,77	979	0,73
1080	118	12,91	979	0,72
1260	134	15,11	979	0,69
1440	150	17,35	979	0,7
1620	174	19,45	986	0,73
1800	190	21,64	986	0,71



Obr. 12 Závislost spotřeby el. energie na množství vyrobeného vodíku



Obr. 13 Závislost spotřeby el. energie na tlaku vyrobeného vodíku

8.4. URČENÍ ÚČINNOSTI VÝROBY VODÍKU ELEKTROLYZÉREM HOGEN GC600

Ekvivalentní množství energie ve vyrobeném vodíku:

$$E_{H2} = \frac{V_{H2}}{V_{molH2}} \cdot Q_t \cdot U_{ROV} = \frac{21,64}{22,414} \cdot 53,596 \cdot 1,23 = 63,6 \text{ Wh} \quad (18)$$

- kde: E_{H2} ... ekvivalentní množství energie ve vyrobeném vodíku (Wh),
 V_{H2} ... množství vyrobeného vodíku (litry),
 Q_t ... velikost elektrického náboje potřebného pro výrobu 1 molu vodíku (A.h),
 U_{ROV} ... rovnovážné napětí chemické reakce probíhající v elektrolyzáru (V),
 V_{molH2} ... objem 1 molu vodíku (litry).

Účinnost elektrolyzáru (včetně zahřívání a tlakování):

$$\eta_{ELC1} = \frac{E_{H2}}{E_{S1}} = \frac{63,6}{(61+28+190-1,28)} = 0,229 \Rightarrow \eta_{ELC1(\%)} = \eta_{ELC1} \cdot 100 = 22,9 \% \quad (19)$$

- kde: η_{ELC1} ... účinnost elektrolyzáru (-)
 E_{H2} ... ekvivalentní množství energie ve vyrobeném vodíku (Wh)
 E_{S1} ... elektrická energie spotřebovaná elektrolyzárem pro jeho zahřátí na provozní teplotu, jeho natlakování na max. tlak a samotnou výrobu vodíku, zmenšená o vlastní spotřebu měřiče spotřeby elektrické energie (Wh)
 $\eta_{ELC1(\%)}$... účinnost elektrolyzáru (%)

Účinnost elektrolyzáru (bez zahřívání a tlakování):

$$\eta_{ELC2} = \frac{E_{H2}}{E_{S2}} = \frac{63,6}{(190-0,9)} = 0,336 \Rightarrow \eta_{ELC2(\%)} = \eta_{ELC2} \cdot 100 = 33,6 \% \quad (20)$$

- kde: η_{ELC2} ... účinnost elektrolyzáru (-)
 E_{H2} ... ekvivalentní množství energie ve vyrobeném vodíku (Wh)
 E_{S2} ... elektrická energie spotřebovaná elektrolyzárem pro samotnou výrobu vodíku, zmenšená o vlastní spotřebu měřiče spotřeby elektrické energie (Wh)
 $\eta_{ELC2(\%)}$... účinnost elektrolyzáru (%)

8.5. ZHODNOCENÍ LABORATORNÍ VÝROBY VODÍKU ELEKTROLYZOU

Z vypočtených hodnot vychází celková účinnost elektrolyzéru Hogen GC600 22,9 %. Pokud však nezapočteme energii pro nahřívání a tlakování, tak účinnost elektrolyzéru je 33,6 %.

V této bakalářské práci je popsána metoda výroby vodíku elektrolýzou vody, kde je uvedená účinnost 85 %. Z laboratorního měření jsem však vypočítal účinnost pouze 22,9 %. Tento značný rozdíl v účinnostech je dán čistotou vodíku. Elektrolyzér Hogen GC600 vyrábí vysoce čistý vodík o kvalitě 6.0 (99,9999 %). Výroba tak čistého vodíku je energeticky mnohem náročnější než výroba běžně vyráběného vodíku, který má čistotu 3.0 (99,9 %) nebo 4.0 (99,99 %), tím pádem účinnost výroby s kvalitou klesá.

9. ZÁVĚR

Lidstvo je permanentně závislé na nepřetržitém přísunu energií a nároky na jejich dodávku neustále rostou. Fosilní paliva a ropa patří mezi naše tradiční zdroje energie, ale jejich zásoby se neustále zmenšují a nejsou tedy nekonečné. Právě z tohoto důvodu je třeba intenzivně pracovat na zdokonalování a vymyšlení nových vodíkových technologií, pomocí nichž se odpoutáme od závislosti na fosilních palivech a ropě, abychom zastavili neustálé zhoršování globálního klimatu.

V dopravě jsou automobilové motory na bázi spalování plynného vodíku v současné době předmětem intenzivního výzkumu předních světových výrobců motorů.

Na druhé straně palivové články, jejichž budoucnost je závislá na odstranění negativních jevů, které způsobují vysokou cenu a fakt, že proces je doposud značně citlivý vůči katalytickým jedům a vyžaduje proto použití velmi čistých chemikálií, ale intenzivní práce na zdokonalování technologií palivových článků však v několika dalších letech povede k jeho nespočetným možnostem využití.

Další perspektivní možností jsou izotopy vodíku, které jsou pokládány za hlavní energetický zdroj při využití řízené termionukleární reakce, kdy lze slučováním lehkých atomových jader dosáhnout významného energetického zisku. Jaderná fúze sice zůstává ve stádiu experimentálních prototypů, ale jejich zavedení do praxe je otázkou několika desítek let.

V těsné spolupráci se zainteresovanými průmyslovými podniky se využívání vodíku jeví v několika příštích desetiletích jako schůdné a udržitelné východisko ze slepé uličky, do které světový energetický systém přivedlo trvalé „upřednostňování fosilních paliv,“. Evropskou unii by navíc důsledná orientace na využití vodíku jako základního zdroje energie zbavila stále rostoucích starostí o zajištění své nezávislosti na dovážených nosičích energie. A i proto má vodíkové hospodářství v nejvyšších politických kruzích EU takovou podporu. Proto v současné době představuje vodík budoucnost energetiky i dopravy v celosvětovém měřítku.

POUŽITÁ LITERATURA:

- [1] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. Chemie prvků : Svazek 1. England : Pergamon, 1993. 793 s. ISBN 80-85427-38-9.
- [2] ING. ŠVÁB, Michal. TRENDY VE VÝVOJI VODÍKOVÉHO HOSPODÁŘSTVÍ VE SVĚTĚ A MOŽNOSTI UPLATNĚNÍ V ČESKÉ REPUBLICE. [s.l.] : Česká energetická agentura, 2006. 83 s. Dostupné z WWW: <http://mpo-efekt.cz/dokument/01.pdf>.
- [3] Elektronické studijní opory [online]. 4/2005 [cit. 2011-11-17]. VŠCHT. Dostupné z WWW: <http://eso.vscht.cz/cache_data/1141/www.vscht.cz/ktt/zdrene/11.0_Vodík.pdf>.
- [4] ŠEBOR, Gustav; POSPÍŠIL, Milan; ŽÁKOVEC, Jan. Technicko – ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě : 1.část. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, červen 2006. 200 s.
- [6] DVORSKÝ, David. Využitelnost alternativních paliv v letecké dopravě. Brno, 2011. 55 s. Diplomová práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [5] Holladay J. D., Hu J., King D. L., Wang Y.:Catalysis Today /39, 244 (2009).
- [7] S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri, J. Power Sources 108 (2002) 53-57.
- [8] ČESKÝ, Antonín, et al. Závěrečná zpráva – Česká energetická agentura : Palivové články. [s.l.] : Enviro, 2003. 98 s.
- [9] BRANDEJSKÁ, Eva; PROKEŠ, Ondřej; TENKRÁT, Daniel. Získávání vodíku z obnovitelných zdrojů. In Energie z biomasy V – odborný seminář. Brno : [s.n.], 2006. s. 6.
- [10] BIČÁKOVÁ, Olga. Možnosti výroby vodíku biologickými procesy. Paliva. 2010, 2, s. 103-112.
- [11] OŽANA, FERDINAND. Výroba vodíku z biomasy. Brno, 2010. 59 s. Diplomová práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [12] HOLBA, Marek; YANG, Yang; BAE, Sang Chul. Získávání energeticky významných prvků z oceánů (II): Vodík. Tzb-info [online]. 2005, 8/2005, [cit. 2011-11-19]. Dostupný z WWW: <<http://www.tzb-info.cz/2649-ziskavani-energeticky-vyznamnych-prvku-z-oceanu-ii-vodik>>.
- [13] Dlouhý, P.: Parní reforming zemního plynu a elektrolýza vody pro výrobu vodíku pomocí jaderné energie, ÚJV Řež 2008.
- [14] DOUCEK, Aleš; TENKRÁT, Daniel; DLOUHÝ, Petr. Vodíkové hospodářství a možnosti využití vodíku k regulaci obnovitelných zdrojů. Paliva. 2011, 3, s. 1-7.
- [15] Rattay, M.: Využití plynů bohatých na vodík pro palivové články, Bakalářská práce, Ostrava, 2010.
- [16] Tuček, V., Dvořáková, L., Hanzal, J.: Vodík, Česká asociace technických plynů, Praha, 2004.
- [17] JANÍK, Luděk. Vodík pohání vojenské ponorky i váš notebook. In: Technet [online]. [cit. 2012-02-01]. Dostupné z: http://technet.idnes.cz/vodik-pohani-vojenske-ponorky-i-vas-notebook-fn5-/tec_tecnika.aspx?c=A071130_173323_tec_tecnika_vse
- [18] KABEŠ, Karel. Vodíkové hospodářství – nový základ energetické politiky EU. In: Odborné časopisy [online]. 3/2005 [cit. 2012-02-01]. Dostupné z: http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=26190
- [19] BAČA, Petr. Akumulace energie z OZE - vodíkové hospodářství. In: Tzb-info [online]. [cit. 2012-02-01]. Dostupné z: <http://energie.tzb-info.cz/7134-akumulace-energie-z-oze-vodikove-hospodarstvi>